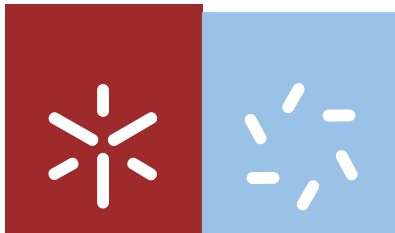


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Carlos Miguel Teixeira Alves

**Influência da degradação termo-oxidativa
nas propriedades das lentes de contacto**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Carlos Miguel Teixeira Alves

Influência da degradação termo-oxidativa nas propriedades das lentes de contacto

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Optometria Avançada

Trabalho realizado sob a orientação da
Professora Doutora Madalena Lira
Professora Auxiliar
Escola de Ciências
Universidade do Minho
Professora Doutora Gabriela Botelho
Professora Auxiliar
Escola de Ciências
Universidade do Minho

Outubro de 2012

DECLARAÇÃO

Nome: Carlos Miguel Teixeira Alves

Endereço electrónico: ctmalves@gmail.com

Telefone: 960146879

Número do Bilhete de Identidade: 11903555

Título:

Influência da degradação termo-oxidativa nas propriedades das lentes de contacto.

Orientador(es):

Professora Doutora Madalena Lira

Professora Doutora Maria Gabriela Botelho

Ano de conclusão: 2012

Mestrado em Optometria Avançada

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Agradeço às minhas orientadoras Doutora Madalena Lira e Doutora Gabriela Botelho, por toda a disponibilidade, paciência, apoio e colaboração na realização deste trabalho.

Queria também agradecer à Doutora Susana Barbas do Departamento de Engenharia de Polímeros, por colocar à disposição a instrumentação para avaliação das lentes de contacto e suporte teórico.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e entusiasmo, tão importantes ao longo deste projeto.

Ao Moutinho Ópticas pelo apoio e flexibilização de horário.

Agradeço aos fabricantes por disponibilizarem as lentes de contacto utilizadas neste estudo.

A todos os meus amigos pela motivação e compreensão mostrada enquanto frequentava este Mestrado.

Resumo

Os usuários de lentes de contacto (LC) são frequentemente defrontados com o problema de não as conseguirem utilizar tanto tempo como gostariam. Os materiais estão sujeitos a degradação por influência de diferentes parâmetros, nomeadamente fatores externos relacionados com as condições atmosféricas (radiação ultravioleta (UV), oxigénio, humidade e temperatura) e fatores inerentes ao próprio material que resultam em alterações irreversíveis das propriedades, condicionando o seu desempenho e tempo de vida útil.

Neste estudo, avaliaram-se 4 LC de silicone-hidrogel (Si-Hi), Purevision® 2 (balafilcon A), a Air Optix Aqua™ (lotrafilcon B), Acuvue® Oasys™ (senofilcon A) e a Biofinity™ (comfilcon A), e 1 lente de contacto hidrófila (LCH), Acuvue® 2 (etafilcon A).

As lentes foram submetidas durante 5 semanas a uma temperatura de 37°C sob atmosfera de ar. Foram caracterizadas inicialmente e avaliadas as alterações ao longo do tempo, em termos de índice de refração (IR), conteúdo em água (CA), transmitância à radiação ultravioleta e visível (UV-Vis) e estrutura química dos materiais constituintes.

O objetivo desta tese é identificar a LC mais estável em relação aos parâmetros avaliados.

Dos resultados apresentados, pode-se verificar que de uma forma geral, o IR aumentou ao fim dos 21 dias de exposição à temperatura e o CA diminuiu para todas as lentes. Ao fim dos 35 dias os resultados obtidos para estes parâmetros são mais variáveis dependendo da lente estudada. Relativamente à variação da transmitância na radiação Ultravioleta-Visível (UV-Vis) até aos 35 dias verificou-se que todas as LC apresentam transmitâncias no visível superiores às leituras no estado inicial, mas não significativas. Ao longo dos 35 dias não se observam alterações significativas ao nível da estrutura química das LC. Das LC avaliadas, a Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™ são lentes de uso quinzenal. Tendo em conta que foram submetidas a degradação durante 35 dias, pode-se concluir que foram as mais estáveis à temperatura, em relação aos parâmetros avaliados.

Abstract

The contact lens wearers sometimes have the problem of not using them as much time as they would like. Materials can degrade through the influence of external parameters related to atmospheric conditions (UV radiation, oxygen, humidity and temperature) and internal parameters related to the material itself, leading to irreversible property changes limiting their useful time and performance.

In this study, four silicone-hydrogel (Si-Hi) lens, Purevision® 2 (balafilcon A), Air Optix Aqua™ (lotrafilcon B), Acuvue® Oasys™ (senofilcon A) and Biofinity™ (comfilcon A), and one hydrophilic lens (LCH), Acuvue® 2 (etafilcon A), were evaluated.

All lens were submitted at a temperature of 37 °C under an air atmosphere during 5 weeks. They were characterized initially and along exposure time in what concerns the refraction index (IR), water content (CA), transmittance in the UV-Vis region and chemical structure.

The aim of this thesis was to identify the most stable lens regarding those parameters indicated.

From the results presented in this work it is possible to conclude that in all lens the refraction index increases till 21 days and the water content decreased. At the end of the exposure these parameters are more variable depending on the lens studied. In what concerns the transmittance in the UV-Vis region it can be concluded that till 35 days of exposure all lens present in the Vis region a higher transmittance than initially.

During the 5 weeks of exposure all lens studied did not present significative changes on the chemical structure. From the lens tested, Acuvue® 2 and Acuvue® Oasys™ are the most stable lens to temperature in what concerns the parameters evaluated.

Índice

| | |
|---|------|
| Agradecimentos | v |
| Resumo | vii |
| Abstract | ix |
| Índice | xi |
| Índice de Figuras | xiii |
| Índice de equações | xv |
| Índice de Tabelas | xvii |
| Lista de Abreviaturas e símbolos | xix |
| Capítulo 1 - Introdução | 1 |
| 1.1. Enquadramento | 3 |
| 1.2. Objetivo..... | 3 |
| 1.3. Descrição da tese..... | 4 |
| Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1. Composição das lentes de contacto..... | 9 |
| 2.2. Propriedades das lentes de contacto..... | 14 |
| 2.2.1. Propriedades óticas..... | 14 |
| 2.2.1.1. Índice de refração | 14 |
| 2.2.1.2. Transmitância à luz..... | 15 |
| 2.2.2. Propriedades intrínsecas | 16 |
| 2.2.2.1. Hidratação..... | 16 |
| 2.2.2.2. Biocompatibilidade | 16 |
| 2.2.2.3. Carácter iónico | 17 |
| 2.2.2.4. Condutividade térmica | 17 |
| 2.2.2.6. Durabilidade e estabilidade dimensional..... | 18 |
| Capítulo 3 - Material e Métodos | 19 |
| 3.1. Caracterização das lentes de contacto | 21 |
| 3.2. Degradação termo-oxidativa..... | 23 |
| 3.3. Avaliação das propriedades | 24 |
| 3.3.1. Índice de refração e conteúdo em água | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.2. Transmitância | 26 |
| 3.3.3. Estrutura química..... | 28 |
| 3.4. Análise estatística..... | 30 |
| 3.4.1. Testes estatísticos | 30 |
| 3.4.2. Testes não paramétricos | 30 |
| Capítulo 4 - Apresentação e discussão de resultados | 31 |
| 4.1. Índice de refração e conteúdo em água | 34 |
| 4.2. Transmitância | 38 |
| 4.3. Estrutura química..... | 43 |
| Capítulo 5 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros | 51 |
| Capítulo 6 - Referências Bibliográficas | 55 |

Índice de Figuras

Figura 2.1. Principais constituintes da lente Acuvue® 2

Figura 2.2. Principais constituintes da lente Acuvue® Oasys™

Figura 2.3. Principais constituintes da lente Biofinity™

Figura 2.4. Principais constituintes da lente Air Optix Aqua™

Figura 2.5. Principais constituintes da lente Purevision® 2

Figura 3.1. Refratómetro digital CLR 12-70 (Index Instruments, Cambridge, UK)

Figura 3.2. Espectrofotómetro Shimadzu UV-2501PC (Shimadzu Corporation, Japan)

Figura 3.3. Esquema simplificado da medição da transmitância na região UV-Vis.

Figura 3.4. Suporte utilizado no espectrofotómetro para sustentar as lentes de contacto.

Figura 3.5. Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier (Jasco 4100 FTIR)

Figura 3.6. Esquema sistema ATR

Figura 3.7. Gancho e suporte da amostra que garante contacto directo com o cristal.

Figura 4.1. Variação do índice de refração ao longo do tempo

Figura 4.2. Variação do conteúdo em água da LC ao longo do tempo

Figura 4.3. Espectro transmitância UV-Vis das lentes no estado inicial (0 dias)

Figura 4.4. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Acuvue® 2 a 0 e 35 dias

Figura 4.5. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Acuvue®. Oasys™ a 0 e 35 dias

Figura 4.6. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Biofinity™ a 0 e 35 dias

Figura 4.7. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Air Optix Aqua™ a 0 e 35 dias

Figura 4.8. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Purevision® 2 a 0 e 35 dias

Figura 4.9. Transmitância no UV-Vis a 400 nm para todas as LC

Figura 4.10. Espectros de infravermelho de todas as LC aos 0 dias.

Figura 4.11. Comparação do espectro infravermelho da LC Acuvue® 2 a 0 e 35 dias.

Figura 4.12. Comparação do espectro infravermelho da LC Acuvue®. Oasys™ a 0 e 35 dias.

Figura 4.13. Comparação do espectro infravermelho da LC Biofinity™ a 0 e 35 dias.

Figura 4.14. Comparação do espectro infravermelho da LC Air Optix Aqua™ a 0 e 35 dias.

Figura 4.15. Comparação do espectro infravermelho da LC Purevision® 2 a 0 e 35 dias.

Índice de equações

Equação 3.1.
$$CA(\%) = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 - n_s)} \times 100$$

Equação 3.2.
$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Equação 4.1.
$$Erro = Valor.experimental - Valor.teórico$$

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Classificação das lentes de contacto hidrófilas pela FDA

Tabela 3.1. Características das lentes de contacto estudadas

Tabela 3.2. Numeração usada nos frascos que contêm as lentes de contacto.

Tabela 4.1. Tolerâncias de propriedades para lentes de contacto hidrófilas

Tabela 4.2. Valores de índice de refração e conteúdo em água iniciais das LC

Tabela 4.3. Diferenças do índice de refração entre 0 dias e 21 dias e 0 dias e 35 dias

Tabela 4.4. Variação do conteúdo em água entre 0 dias e 21 dias e 0 dias e 35 dias

Tabela 4.5. Valores de transmitância iniciais medidos a 400 nm

Tabela 4.6. Diferença de transmitância medidos a 400 nm entre os 0 dias e 35 dias

Tabela 4.7. Principais picos no FTIR para a lente Acuvue® 2

Tabela 4.8. Principais picos no FTIR para a lente Acuvue®. Oasys™

Tabela 4.9. Principais picos no FTIR para a lente Biofinity™.

Tabela 4.10. Principais picos no FTIR para a lente Air Optix.Aqua™

Tabela 4.11. Principais picos no FTIR para a lente Purevision® 2.

Lista de Abreviaturas e símbolos

| | |
|----------------------|--|
| ANSI | do inglês <i>American National Standards Institute</i> |
| ATR | Refletância total atenuada |
| C | Carbono |
| CA | Conteúdo em água |
| COOH | Carboxilo |
| D | Dioptrias |
| D₂ | Lampâda de Deutério |
| DMA | N-dimetil acrilamida |
| DP | Desvio Padrão |
| DK | Permeabilidade ao oxigénio |
| DK/t | Transmissibilidade ao oxigénio |
| EGDMA | Dimetacrilato de etileneglicol |
| FDA | do inglês <i>Food and Drug Administration</i> |
| FTIR | Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier |
| H | Hidrogénio |
| HEMA | Hidroxietil Metacrilato |
| I₀ | Intensidade de luz inicial antes de passar pela amostra |
| I | Intensidade de luz após passar pela amostra |
| ICNIRP | do inglês <i>International Commission on Non-Ionising Radiation Protection</i> |
| IR | Índice de Refração |
| IV | Infravermelho |
| LC | Lentes de Contacto |

| | |
|----------------------|--|
| LCH | Lentes de contacto hidrófilas |
| LCR | Lente de contacto rígida |
| MAA | Ácido Metacrílico |
| MMA | MetilMetacrilato |
| N | Nitrogénio |
| n₁ | IR da lente no estado desidratado |
| n₂ | IR da lente no estado hidratado |
| n_s | IR da solução salina |
| NaCl | Cloreto de sódio |
| NVP | N Vinil Pirrolidona |
| O | Oxigénio |
| OH | Hidroxilo |
| PDMS | Polidimetilsiloxano |
| PMMA | Polimetilmetacrilato |
| PVP | Polivinilpirrolidona |
| RPG | Rígidas Permeáveis aos gases |
| Si | Silício |
| Si-Hi | Silicone Hidrogel |
| SPSS | do inglês <i>Statistical Package for Social Sciences</i> |
| T | Transmitância |
| t | Espessura |
| TRIS | Trimetilsiloxano |
| UC | Uso Contínuo |

| | |
|---------------|---|
| UD | Uso Diário |
| UP | Uso prolongado |
| USAN | do inglês <i>United States Adopted Name</i> |
| UV-Vis | Ultravioleta visível |
| UV | Ultravioleta |

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento

É estimado existir em todo o mundo mais de 120 milhões de usuários de LC, em que mais de 80 % usam LCH. Apesar de se verificar um aumento na procura de LC, encontram-se também usuários que abandonam o seu uso. Segundo um inquérito realizado em 2010 as taxas de abandono das LC encontram-se entre os 16 a 30 %. As principais causas atribuídas a este abandono são o desconforto¹ e a desidratação da lente.²

Este desconforto e desidratação pode ser devido a um uso inadequado por parte do usuário e aos materiais utilizados no fabrico das LC. Estes problemas são também uma expressão da falta de biocompatibilidade da LC com a superfície ocular.³

Reduzir o número de abandonos de LC tem sido um desafio para os profissionais da visão. A motivação em encontrar uma LC que seja permeável aos gases, com uma afinidade elevada pelo filme lacrimal, com baixa adesão de depósitos provenientes da lágrima ou do meio ambiente, que seja inerte aos tecidos oculares e que os seus parâmetros não variem ao longo do seu tempo de vida, é um estímulo para investigadores e clínicos apostarem na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais poliméricos aplicados à Contactologia.³

1.2. Objetivo

O objetivo desta tese é avaliar a estabilidade de parâmetros tais como o IR, CA, transmitância à radiação UV-Vis e estrutura química dos materiais constituintes das diferentes LC, submetidas a degradação termo-oxidativa. Foram estudadas 5 lentes de materiais diferentes, atualmente disponíveis no mercado e verificado “in vitro” o efeito da temperatura durante 5 semanas, nas suas propriedades.

O IR e CA foram avaliadas no Departamento de Física, a transmitância à radiação UV-Vis avaliada no Departamento de Química e a análise por espectroscopia por infravermelho (IV) foi efectuada no Departamento de Engenharia de Polímeros, todos pertencentes à Universidade do Minho.

1.3. Descrição da tese

Esta tese está dividida em 5 capítulos. No 1º capítulo é feito um enquadramento, indicado o objectivo e apresentada a forma como a tese foi organizada. No 2º capítulo faz-se a revisão bibliográfica, onde se pretende dar a conhecer as principais características e propriedades das lentes silicone hidrogel e as suas diferenças relativamente às lentes de hidrogel convencional. No 3º capítulo, são apresentadas as principais características das LC usadas e descritos os instrumentos e técnicas usadas para a avaliação das propriedades das lentes e sua possível deterioração. No 4º capítulo, apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente e faz-se uma análise e discussão dos mesmos. Finalmente, é apresentada no capítulo 5 a conclusão e indicam-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é abordada uma visão geral da evolução das LC até aos nossos dias e principais materiais que as constituem.

O usuário vê nas LC um dos dispositivos mais atrativos para compensação dos erros refrativos. Isto deve-se à vantagem ótica e funcional que a LC oferece em relação a outras opções. A investigação e desenvolvimento de novos materiais para LC tem como preocupação aumentar a sua biocompatibilidade reduzindo ou eliminando as alterações fisiológicas, aumentar a humectabilidade, assegurar níveis de transmitância elevados à radiação visível, filtrar a radiação UV e ao mesmo tempo apresentar uma transmissibilidade ao oxigénio elevada.³

As primeiras LC usadas com sucesso foram as lentes de contacto rígidas (LCR) fabricadas em Polimetilmetacrilato (PMMA). Eram lentes duradouras, pois o PMMA é quimicamente estável e não se altera com o tempo. É um material impermeável à passagem de oxigénio mas devido à sua dureza, muitos usuários não a toleravam.³ De forma a ultrapassar estes problemas, surgiram as LC Rígidas Permeáveis aos gases (RPG) constituídas por novos materiais, mais confortáveis e mais permeáveis ao oxigénio. Posteriormente apareceram as LCH, que ganharam maior aceitação perante o usuário, pois ao conter água na sua matriz polimérica torna o seu uso mais confortável e permite a passagem de oxigénio através da lente até à córnea. As LCH que são constituídas por polímeros e água são divididas em 4 grupos pela *Food and Drug Administration* (FDA), de acordo com o seu CA e ionicidade, indicadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação das LCH pela FDA

| Grupos FDA | Conteúdo Água (%) | |
|-----------------------|--------------------------|----------|
| | $\leq 50\%$ | $> 50\%$ |
| Não iónico | I | II |
| Iónico | III | IV |

Após o aparecimento das LCH, ponderou-se na possibilidade de as usar continuamente sem serem retiradas do olho ao longo de semanas, meses ou até anos. Contudo, verificou-se que com esta modalidade de uso aumentava a incidência de patologias oculares, tais como infecções corneais, úlceras, neovascularização corneal ou conjuntivite papilar gigante.⁴

De acordo com as características do material das lentes, a FDA implementou planos de substituição das lentes: ⁵

1. As lentes de uso diário (UD) são retiradas do olho diariamente, desinfetadas todos os dias e substituídas ao fim de um determinado período de tempo.
2. As lentes de uso prolongado (UP) são usadas em ciclos de 7 dias/noite sem retirar do olho e ao fim desse tempo são descartadas.
3. A modalidade de uso contínuo (UC) é a que requer menos ou até nenhuma manutenção, podem ser usadas num ciclo de 30 dias/noite até serem descartadas.

Uma grande preocupação na prescrição de lentes para a modalidade de UC, deve-se à transmissibilidade ao oxigénio, ou seja, a quantidade de oxigénio que a lente deixa passar para a córnea, evitando assim o edema corneal. Ao compreender melhor a fisiologia da córnea e as limitações existentes, foram-se investigando materiais mais permeáveis ao oxigénio. Surgiram então as lentes de silicone hidrogel (Si-Hi), introduzidas no mercado nos finais dos anos 90 ³, em que monómeros de siloxano são acoplados com monómeros hidrofílicos. O silicone, sendo um composto de alta permeabilidade ao oxigénio, permite obter transmissibilidade na ordem dos 100 barrer/cm ou superior, possibilitando a modalidade de UC. Enquanto a componente de silicone fornece a alta permeabilidade ao oxigénio, a componente de hidrogel facilita o transporte de fluidos e o movimento da lente.⁶ Contudo, inicialmente o uso de elastómeros de silicone nas lentes de hidrogel não teve muito sucesso. Devido à superfície da lente ser hidrofóbica, a lágrima era repelida, o que resultava num aumento da aderência da lente à córnea, favorecendo a acumulação de lípidos e diminuição da humectabilidade.⁷ De forma a resolver estes problemas, foi necessário um processo de modificação da superfície da lente de modo a torná-la mais humectável e biocompatível. Este processo de tratamento de superfície deve manter estável a película lacrimal, não ser irritativo e minimizar os depósitos provenientes da lágrima e adesão microbiana.^{8,9}

A primeira geração de lentes Si-Hi são ligeiramente mais duras e apresentam um CA menor que as lentes de hidrogel convencional. Atualmente a segunda e terceira geração das lentes de Si-Hi são lentes mais flexíveis e permitem ter CA e graus de humectabilidade iguais ou superiores à primeira geração de Si-Hi.⁵

2.1. Composição das lentes de contacto

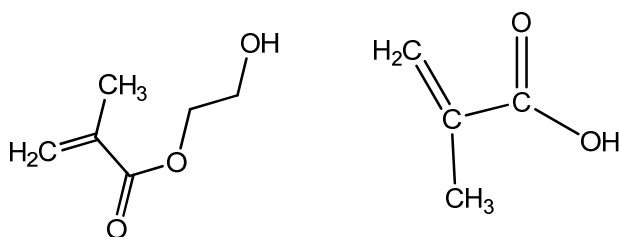
Os polímeros para a produção de LC são macromoléculas em cadeia, em que as ligações entre as moléculas de monómeros são feitas através de processos de polimerização. Os materiais das LC são compostos por monómeros de alto peso molecular organizados de acordo com uma estrutura tridimensional. Das principais estruturas químicas, pode-se dizer que os componentes principais são o carbono (C), oxigénio (O), hidrogénio (H) e nitrogénio (N). Actualmente, o silício (Si) tem também um papel importante na constituição dos materiais das LC. De seguida faz-se uma breve relação de alguns dos monómeros utilizados com mais frequência no fabrico dos diferentes tipos de LC. ^{3;10-14}

- **Hidroxietilmetacrilato (HEMA)** é o monómero mais usado nas lentes hidrófilas e possui grupos hidroxilo (OH). Estes grupos contribuem para um aumento da hidratação da lente e consequentemente para o conforto do usuário. Apresenta um CA de 38 %, que pode alterar conforme a copolimerização com outros monómeros.
- **Ácido Metacrílico (MAA)** é um monómero muito hidrofílico. A hidrofília é conferida pelos grupos carboxilo (COOH). A partir de determinada proporção, confere uma ionicidade excessiva ao material. Muitas das lentes constituídas por MAA pertencem ao grupo IV da FDA.
- **N-Vinil Pirrolidona (NVP)** é um monómero muito hidrofílico podendo a sua presença fazer aumentar a hidratação da LC até aos 50 ou 80 %. O MAA e o NVP podem ser utilizados para aumentar o CA do HEMA. Estes monómeros também conferem um carácter iónico ao material da lente. Na sua forma polimérica, a Polivinilpirrolidona (PVP) é um monómero altamente higroscópico que faz aumentar a hidratação das LCH acumulando menos lípidos do que a NVP.
- **Dimetacrilato de etileneglicol (EGDMA)** é um monómero não iónico utilizado principalmente para fornecer ao material das LC a estrutura tridimensional e estabilidade das cadeias poliméricas.
- **MetilMetacrilato (MMA)** é um monómero hidrofóbico usado nas lentes rígidas, no entanto é muito útil para dar estabilidade e rigidez às LCH.

- **Trimetilsiloxano (TRIS).** É um monómero hidrofóbico utilizado nos materiais das lentes RPG. É um radical que impede o empacotamento do polímero, criando espaços vazios na malha polimérica, o que facilita a passagem dos gases. Atualmente, são incorporados nas LC Si-Hi.
- **Polidimetilsiloxano (PDMS)** é um elastómero de silicone usado nas lentes de Si-Hi.

Nas figuras 2.1 a 2.5 são apresentados os principais constituintes da estrutura química das LC estudadas.

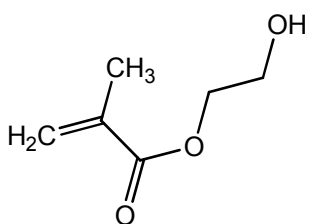
Hidroxietilmetacrilato (HEMA)



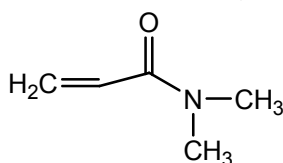
Ácido Metacrílico (MAA)

Figura 2.1. Principais constituintes da lente Acuvue® 2

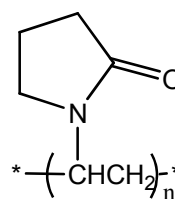
Hidroxietilmetacrilato (HEMA)



N,N-Dimetilacrilamida (DMA)



Polivinilpirrolidona (PVP)



polidimetilsiloxano monofuncional (mPDMS)

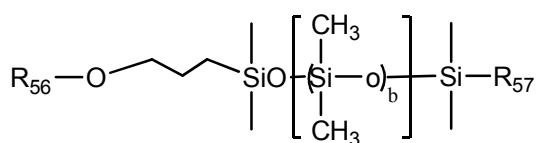
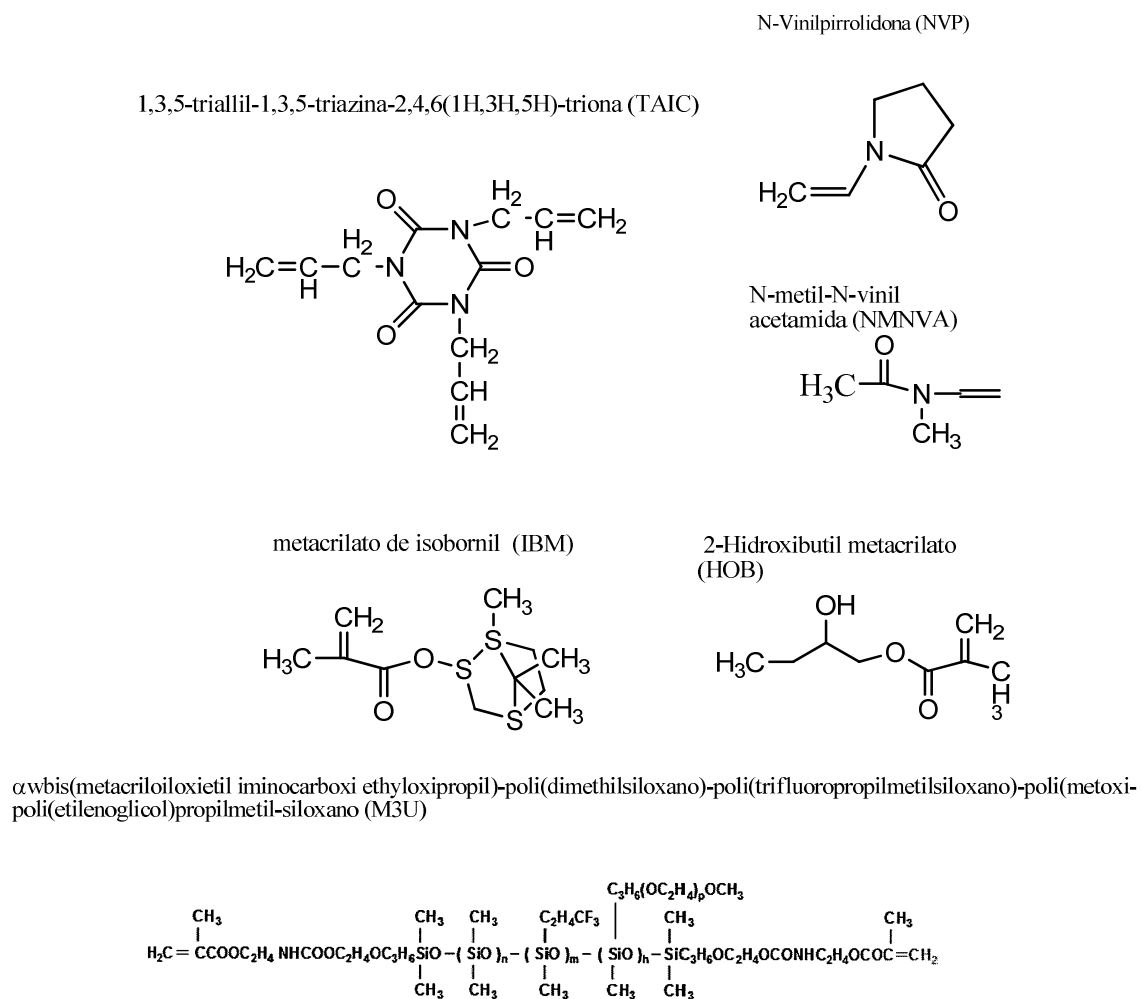
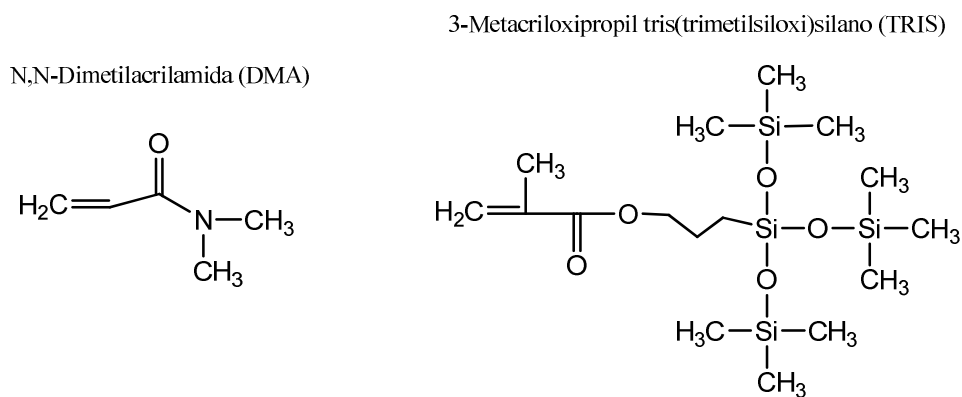


Figura 2.2. Principais constituintes da lente Acuvue® Oasys™

**Figura 2.3.** Principais constituintes da lente Biofinity™**Figura 2.4.** Principais constituintes da lente Air Optix Aqua™

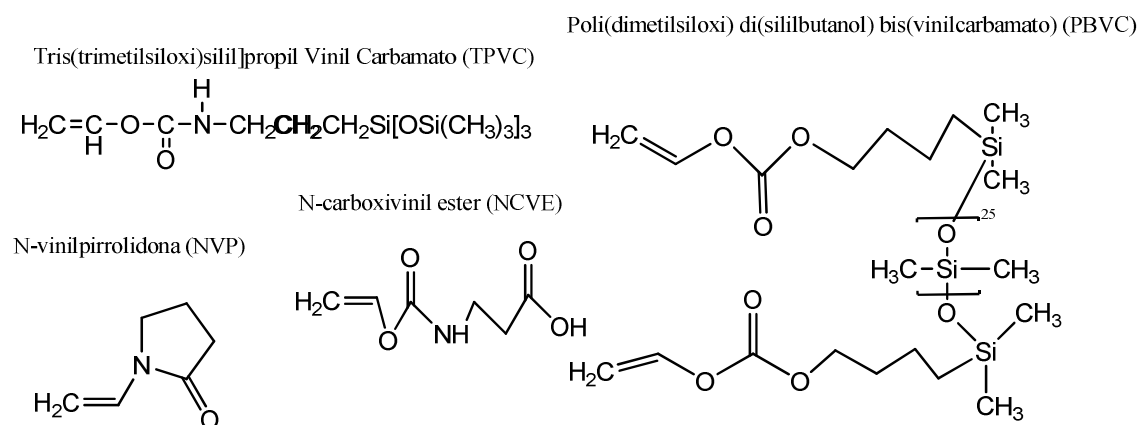


Figura 2.5. Principais constituintes da lente Purevision® 2

Como foi referido, o transporte de oxigénio nas lentes Si-Hi é assegurado pelo silicone e não apenas pela água. Atualmente há dois métodos principais que os químicos usam para a incorporação de silicone nas lentes, usando a estrutura TRIS e macrómeros de siloxano.¹⁵ Em 1979 a *Toyo Contact Lens Company* patenteou uma molécula modificada em que foi adicionado um grupo polar à estrutura trimetil sem a alterar. Um dos inventores foi *Kyochi Tanaka* e essa molécula ficou conhecida como o monómero de Tanaka.¹⁶

As lentes estudadas neste trabalho, pertencem a diferentes gerações de lentes de contacto de Si-Hi. A lente Purevision® (Balafilcon A, Bausch and Lomb, Rochester, NY) pertence à denominação de lentes de Si-Hi da primeira geração. É uma combinação homogénea de silicone contendo o monómero polidimetilsiloxano (um carbamato de vinil derivado de TRIS) copolimerizado com o monómero de hidrofílico N-vinil Pirrolidona (NVP). Recentemente a Bausch and Lomb lançou no mercado a lente Purevision® 2 (Balafilcon A, Bausch and Lomb, Rochester, NY), constituída pelo mesmo material mas segundo o fabricante são lentes mais finas de forma a aumentar a transmissibilidade ao oxigénio e conforto. Em termos óticos, permitem reduzir as aberrações esféricas devido à sua superfície asférica permitindo melhorar o desempenho visual.

A lente Air Optix™ (Lotrafilcon B, Ciba Vision, Duluth, GA) é constituída por uma estrutura molecular com uma rede bifásica onde a fase de fluorosiloxano (fase de silicone) facilita a maioria da transmissibilidade ao oxigénio e a fase de hidrogel permite transmitir uma pequena quantidade de oxigénio para a lente se poder movimentar.^{6,17} O material usado nestas lentes é um macrómero de flúor-éter copolimerizado com monómeros de trimetilsiloxi siloxano (TRIS) e N-dimetil acrilamida (DMA).¹⁷ Atualmente a lente foi melhorada em termos de biocompatibilidade.

Foi adicionado à lente um agente humidificante que ajuda a lubrificar as lentes conseguindo obter uma superfície mais humectável e resistente ao depósito de impurezas. Sendo o nome comercial Air Optix Aqua™ (Lotrafilcon B).¹⁸

A lente Si-Hi da segunda geração introduzida no mercado foi a Acuvue® Oasys™ (senofilcon A, Vistakon, Jacksonville, Florida), uma mistura do monómero de Tanaka modificado, com um macrómero de siloxano e monómeros hidrófilos, tais como o HEMA e DMA. Tem na sua estrutura um monómero PVP que funciona como agente de humectabilidade interno. Diversas ligações deste monómero originaram uma molécula de alto peso molecular que retém o silicone no núcleo da lente. Por outras palavras, fornece uma camada hidrofílica na superfície do material, permitindo a superfície da lente permanecer hidrofílica e humectável sem necessitar tratamento de superfície.¹⁹

A lente Biofinity™ (Comfilcon A, Coopervision, Rochester, NY) pertence à terceira geração de lentes Si-Hi. Não apresenta estrutura baseada em derivados de TRIS, todo o silicone da estrutura química é baseada em macrómeros de siloxano.¹⁵ Segundo a sua patente o material usa macrómeros de siloxano de tamanhos diferentes, que quando usados em combinação, permitem uma elevada permeabilidade ao oxigénio aliado a um alto CA. Esta lente não apresenta tratamento de superfície ou agente interno e é formada por materiais que são naturalmente humectáveis. A química non-TRIS permite melhor compatibilidade entre a parte de silicone e a estrutura hidrofílica.²⁰

Um dos inconvenientes do silicone é o seu carácter hidrofóbico o que implica níveis de conforto e humectabilidade baixas. Uma das soluções encontradas para contornar este problema foi a adição de um tratamento de superfície, permitindo que um líquido humedeça toda a superfície da lente sem dificuldade.²¹

A superfície da lente Air Optix Aqua™ (Lotrafilcon B), tem um revestimento de plasma para criar uma superfície contínua ultra-fina (25 nm), hidrofílica e de alto índice de refração.¹²

As lentes Purevision® 2 (Balafilcon A) são modificadas mediante a oxidação de plasma que transforma os componentes de silicone da superfície em compostos de silicato hidrofílicos.⁶

A Acuvue® Oasys™ (Senofilcon A) não tem nenhum tratamento de superfície, em vez disso, incorpora uma molécula longa em corrente, de alto peso molecular, cujo nome é Hydraclear™, baseado em PVP e que mantém a flexibilidade e humectabilidade.²²

A Biofinity™ (Comfilcon A) é formada por uma longa cadeia única de um macrómero de siloxano com outros componentes que resultam num material naturalmente humectável, não necessitando de um agente interno ou tratamento de superfície.¹⁶

2.2. Propriedades das lentes de contacto

Cada material que constitui a LC é caracterizado por propriedades que são importantes para o desempenho da lente.

2.2.1. Propriedades óticas

2.2.1.1. Índice de refração

Quando um feixe de luz passa de um IR para outro IR diferente, produz-se uma alteração na velocidade e direção da luz.

O IR é um parâmetro que reflecte os polímeros que constituem a lente, mas também o seu CA, o que o torna um parâmetro importante no ponto de vista ótico e fisiológico. Existem estudos que comprovam que o aumento do IR em relação ao IR inicial pode ser um indicador da desidratação da LC.²³ A desidratação das lentes pode causar alteração nos parâmetros das lentes diminuindo o seu desempenho clínico.^{24;25}

Foi também demonstrado que a desidratação das lentes pode ser afetada significativamente por condições ambientais.^{26;28}

O IR pode ser obtido por vários métodos, tais como a gravimetria e refratometria.²⁹ Apesar da técnica de gravimetria ser mais precisa, comparado com os valores nominais do CA dados pelo fabricante, é um método mais demorado e complicado. A técnica de refratometria é mais viável e mais rápida na prática clínica, apesar de estar descrito que por vezes não é tão fiável em comparação com a gravimetria.²⁹ Foi demonstrado que é possível obter os valores de CA a partir dos índices refração através de equações polinomiais.³⁰ Portanto, existe uma relação entre a hidratação das LCH e o seu IR.²⁹ O IR diminui à medida que aumenta a hidratação. No entanto, resultados publicados, mostraram que esta relação entre CA e IR se aplica para LCH e Si-Hi de maneira diferente.²³

2.2.1.2. Transmitância à luz

Um material usado no fabrico de LC, deve ser transparente, já que o seu objetivo principal será permitir uma perceção clara e sem distorções dos objetos. Esta transparência na zona visível do espectro eletromagnético deve ser assegurada, apesar de atualmente muitas lentes apresentarem pigmentos ou corantes na sua estrutura com o intuito de tornar mais fácil o seu manuseamento. A transmitância à luz compara a intensidade de luz que incide sobre o material com a intensidade de luz que passou através dele e é expressa em percentagem.

A luz solar é composta por várias radiações electromagnéticas, ondas de rádio, microondas, IV, visível, ultravioleta, raios X e raios gama. O olho humano em condições normais, apenas tem perceção da zona do espectro visível. Na fronteira do espectro visível, encontra-se a radiação UV nos comprimentos de onda menores (maior energia) e a radiação IV nos comprimentos de onda maiores (menor energia).

O espectro visível é composto por comprimentos de onda entre os 400 nm e 700 nm. De acordo com a *International Commission on Non-Ionising Radiation Protection (ICNIRP)* a radiação ultra violeta é subdividida em três bandas: UVC (200-280 nm), UVB (280-315 nm), UVA (315-400 nm).³¹

Geralmente a radiação UVC é absorvida pela camada de ozono da atmosfera e não chega à Terra. Uma parte da radiação UVB é absorvida pelo ozono e outra parte incide na superfície terrestre podendo produzir danos na pele e olho. A maior parte da radiação ultravioleta que chega à terra é a UVA. Algumas das patologias das pálpebras, córnea, conjuntiva, íris e cristalino têm uma correlação com a exposição UV.³²⁻³⁸

Com esta preocupação, os fabricantes de LC incorporaram polímeros bloqueadores dos raios UV (filtros *UV-Block*) nas fórmulas químicas dos seus materiais. Para uma LC ser considerada bloqueadora de radiações UV, o *American National Standards Institute (ANSI)*³⁹ requer um padrão de absorção mínima de 95% de UVB e 70% de UVA. Neste trabalho as lentes de contacto estudadas que filtram a radiação UV são a Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™.

2.2.2. Propriedades intrínsecas

2.2.2.1. Hidratação

Os materiais de hidrogel apresentam duas características, a capacidade de absorver água (embebição) e a capacidade de perder água (exsudação). O grau de hidratação vai depender destas duas propriedades. Esta característica depende também da relação entre os grupos hidrófilos e hidrofóbicos constituintes do polímero. O sucesso de utilização relaciona-se com a resistência do material à desidratação. A desidratação do material vai produzir alterações na LC, como por exemplo, aumentar o desconforto, aumentar a adesão de depósitos e reduzir a mobilidade da LC, o que produz uma maior estagnação lacrimal.³

A capacidade de um material manter o CA absorvido é fortemente influenciada pela superfície do polímero e pelas suas propriedades mecânicas e de transporte.

2.2.2.2. Biocompatibilidade

É muito importante que os polímeros utilizados no fabrico de LC não reajam com os tecidos oculares e que o seu comportamento não se altere com as condições da superfície ocular, tais como a osmolaridade, temperatura e pH. Para assegurar esse comportamento, o material deve ser permeável aos gases, ter uma baixa adesão de depósitos e alta afinidade pelo fluído lacrimal.³

Apesar de existirem diversos materiais com boas características de biocompatibilidade, as suas propriedades mecânicas ou estabilidade dos seus componentes impõe restrições à manipulação industrial, não permitindo que sejam utilizados no fabrico de LC.³

2.2.2.3. Carácter iónico

A interação da interface do material com o ambiente, depende dos grupos moleculares polares que se orientam para o exterior, ou seja, depende da ionicidade da superfície do material. Todos os materiais utilizados nas LC possuem grupos polares carregados negativamente nas moléculas dos polímeros. Nos materiais iónicos essas moléculas apontam para o exterior, enquanto nos materiais não iónicos apontam para o interior do polímero, deixando a superfície com carga neutra. A ionicidade de um material favorece a hidrofília, logo, a humectação superficial que é conseguida à custa dos grupos OH e COOH. Por outro lado leva a uma maior adesão de depósitos nas LC procedentes da lágrima e do meio ambiente. Este parâmetro é muito importante para o comportamento clínico das LC e por isso considerado na classificação das LC, como se pode ver na tabela 2.1, apresentada anteriormente.

2.2.2.4. Condutividade térmica

Esta propriedade física representa a capacidade da LC para “dissipar” o calor dos tecidos, por exemplo, da córnea. O metabolismo corneal é uma fonte de energia que liberta calor. Por isso a LC deve favorecer a renovação lacrimal de forma a reduzir a temperatura da superfície ocular. Por exemplo, o silicone tem uma alta condutividade térmica em comparação com o PMMA, o que implica que a necessidade de oxigénio da córnea seja menor.⁴⁰

2.2.2.5. Permeabilidade e transmissibilidade ao oxigénio

Como todos os tecidos vivos, a córnea necessita um aporte de oxigénio para levar a cabo as suas funções metabólicas normais. Mas, a diferença para os outros tecidos, é que o oxigénio que chega à córnea não procede do aporte sanguíneo. A córnea carece de vasos, por isso recebe o oxigénio da lágrima e meio ambiente.

A lente funciona como um obstáculo à passagem de oxigénio à córnea, portanto o grau com que a LC impede a passagem de oxigénio é importante para a fisiologia corneal.

Cada material usado no fabrico das lentes tem uma característica de permeabilidade ao oxigénio (DK), sendo “D” o coeficiente de difusão que mede a rapidez com que as moléculas

dissolvidas de oxigénio se movem para dentro do material e “K” uma constante que representa o coeficiente de solubilidade ou o número de moléculas dissolvidas no material. A transmissibilidade ao oxigénio (DK/t) é a capacidade de o oxigénio se difundir por uma LC de espessura “t”.⁴¹ Holden e Mertz estabeleceram a transmissibilidade ao oxigénio necessária para uma LC manter o bom funcionamento da córnea.⁴² Os autores estabeleceram um mínimo de 24 barrer/cm para prevenir o edema corneal provocado pelas LC em uso diário, e 87 barrer/cm para uso noturno. Estes limites foram depois reavaliados por Harvitt e Bonano e alterados para 35 e 124 barrer/cm os limites de transmissibilidade para UD e UC respetivamente, para que o edema corneal mantivesse os seus níveis fisiológicos normais.¹⁵

Existe uma relação direta entre o CA e a permeabilidade ao oxigénio nas LCH, dado que a difusão dos gases realiza-se através da fase aquosa da matriz do material. Esta relação não é tão relevante nos materiais de Si-Hi. Nestas lentes, a permeabilidade ao oxigénio é processada através das moléculas de siloxano. Este tipo de lentes apesar de permitirem chegar uma maior quantidade de oxigénio à córnea, têm um CA menor que as LCH.^{6,43}

2.2.2.6. Durabilidade e estabilidade dimensional

A estabilidade do material refere-se à capacidade da lente para conservar e manter as suas propriedades físicas. Para assegurarmos uma excelente estabilidade o material deve ser o mais quimicamente inerte e não se alterar com o tempo. O PMMA é um material que cumpre estes requisitos. Um material durará mais, quanto melhor possa suportar os rigores de uso e manipulação, sem que as suas características mudem ou sejam afetadas. Os parâmetros que condicionam a durabilidade do material são fundamentalmente as suas propriedades mecânicas e a sua resistência aos depósitos.³

Capítulo 3



Material e Métodos

No capítulo 3 vão ser apresentados os métodos e instrumentos utilizados na parte experimental do trabalho. É feita a caracterização das LC usadas para serem avaliadas em termos de estabilidade dos materiais.

As propriedades estudadas foram avaliadas nos Departamentos de Física, Química e Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

3.1. Caracterização das lentes de contacto

Neste trabalho foram avaliadas 5 lentes de contacto: 4 lentes de Si-Hi, Acuvue® Oasys™, Biofinity™, Air Optix Aqua™, Purevision® 2 e uma lente de hidrogel convencional Acuvue® 2

As lentes Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™ têm uma duração, sugerida pelo fabricante, de 15 dias e as restantes têm uma duração mensal. As LC quinzenais possuem na sua estrutura protecção UV. Na tabela 3.1 apresentam-se as características das LC estudadas. Todas as lentes têm potência de -3.00 dioptrias (D) para que os resultados possam ser comparados com os valores nominais. As LC têm espessuras determinadas pelas particularidades de desenho, diâmetro.

Tabela 3.1. Características das lentes de contacto estudadas

| Nome comercial | Acuvue® 2 | Acuvue® Oasys™ | Biofinity™ | Air Optix Aqua™ | Purevision® 2 |
|--|-------------------|---------------------|---------------------------------|--|-------------------------|
| Fabricante | Johnson & Johnson | Johnson & Johnson | Coopervision | Alcon Vision Care | Bausch & Lomb |
| USAN | Etafilcon A | Senofilcon A | Comfilcon A | Lotrafilcon B | Balafilcon A |
| Iónica (FDA) | Sim (IV) | Não (I) | Não (I) | Não (I) | Sim (III) |
| Conteúdo em água (%) | 58 | 38 | 48 | 33 | 36 |
| DK | 28 | 103 | 128 | 110 | 99 |
| Espessura central (mm) a -3,00D (t) | 0,084 | 0,070 | 0,08 | 0,08 | 0,09 |
| Principais monómeros | HEMA,MA | HEMA,PDMS, DMA+ PVP | M3U,FMM,TAIC,IBM, nMNVA,NVP,HOB | DMA,TRIS, Siloxane monomer Revestimento | NVP,TPVC,NVA, PBVC,NCVE |
| Tratamento de superfície | Não | Não - | Não - | de plasma de 25 nm | Oxidação de plasma |
| Filtro UV | Sim | Sim | Não | Não | Não |
| Observação | Hidrogel | Si-Hi | Si-Hi | Si-Hi | Si-Hi |

USAN – United States Adopted Name.

DK – Permeabilidade ao oxigénio (unidades: $\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s ml O}_2/\text{ml.mm Hg}$).

DK/t – Transmissibilidade ao oxigénio (unidades: $\times 10^{-9} (\text{cm/s}) (\text{ml O}_2/\text{ml.mm Hg})$)

Si-Hi – Silicone Hidrogel

PVP: poli(vinil pirrolidona); mPDMS: polidimetilsiloxano monofuncional;

DMA: N,N-dimetilacrilamida; HEMA: hidroxietil metacrilato; EGDMA: etilenoglicol dimetacrilato;

TEGDMA: tetraetilenoglicol dimetacrilato; TRIS: metacriloxipropil tris(trimetilsiloxi)silano;

NVP: N-vinil pirrolidona; TPVC: tris-(trimetil siloxisilil) propilvinil carbamato; NVA: N-vinil amino ácido;

PBVC: poli(dimetilsiloxi) di (sililbutanol) bis (vinil carbamato); M3U: α wbis(metacrilolioxietil iminocarboxi etiloxipropil)-poli(dimetilsiloxane)-

poli(trifluoropropilmetilsiloxano)-poli(metoxi-poli(etilenoglicol)propilmetil-siloxano; FMM: α -metacrilolioxietil iminocarboxietiloxipropil-

poli(dimetilsiloxi)-butildimetilsilano; TAIC: 1,3,5-triallil-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona; IBM: isobornil metacrilato; HOB: 2-hidroxibutil metacrilato;

NMNVA: N-metil-N-vinil acetamida; MMA: metil metacrilato;

As LC foram armazenadas em frascos de vidro contendo uma solução salina (NaCl a 0,9% em massa) preparada previamente no laboratório. A solução de NaCl foi colocada em frascos rotulados com o volume suficiente para a lente ficar totalmente imersa.

3.2. Degradação termo-oxidativa

O objetivo do trabalho foi avaliar a estabilidade das LC quando submetidas a uma temperatura constante e sob ar. Algumas publicações revelam que com o uso de LC a temperatura da superfície ocular pode rondar valores de 37 °C ⁴⁴ por isso foi escolhido submeter as lentes “*in vitro*” a temperaturas dessa ordem de grandeza. As lentes foram colocadas numa estufa sob ar a uma temperatura constante de 37 °C e a pressão normal. Após cada semana retiraram-se os conjuntos de frascos correspondentes. O estudo decorreu durante 5 semanas.

Os frascos estavam identificados com um número que correspondia à marca da LC e uma letra que correspondia à semana de estudo, como está demonstrado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Numeração usada nos frascos que contêm as lentes de contacto.

| Marca | Num. | 7 dias | 14 dias | 21 dias | 28 dias | 35 dias |
|------------------------|------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Acuvue® 2 | 1 | a | b | c | d | e |
| Acuvue®. Oasys™ | 2 | a | b | c | d | e |
| Biofinity™ | 3 | a | b | c | d | e |
| Air Optix Aqua™ | 4 | a | b | c | d | e |
| Purevision® 2 | 5 | a | b | c | d | e |

Antes de efetuar qualquer tipo de análise as lentes foram cuidadosamente retiradas do frasco com uma pinça e eliminado o excedente de solução salina com um papel absorvente.

3.3. Avaliação das propriedades

3.3.1. Índice de refração e conteúdo em água

O IR reflete alterações no CA dos materiais. Deste modo, pretende-se comparar as alterações no IR das LC durante 5 semanas de degradação termo-oxidativa. O IR considerado para cada lente foi a média de 6 medidas consecutivas e cada lente foi rehidratada entre cada medição por imersão em solução de NaCl a 0,9%. As medições foram feitas na mesma sala com uma temperatura média de 19 ± 2 °C e humidade relativa de 58 ± 2 %.

O valor inicial do IR foi o valor medido após remoção da embalagem comercial.

O IR foi medido diretamente no refratómetro digital CLR 12-70 (figura 3.1)



Figura 3.1. Refratómetro digital CLR 12-70 (Índex Instruments, Cambridge, UK)

Este instrumento mede o IR por *back reflection* a 589 nm e fornece a leitura direta da medida com a mínima influência subjetiva dos operadores indicando valores exactos e reproduzíveis do IR das lentes.^{23;45} O IR compara a velocidade da luz no vácuo com a velocidade da luz num determinado material. Quando a luz atravessa essa fronteira, a sua velocidade e direção são alteradas. O refratómetro mede o IR através do ângulo da luz ao passar pelo material. O instrumento foi programado a usar um varrimento contínuo e o seu ajuste zero foi

verificado antes do seu uso inicial. Os valores do IR foram adquiridos quando se atingiu uma estabilidade na leitura.⁴⁶

O refratómetro automático apresenta valores mais exactos do IR, visto que apresentam excelente concordância com os valores nominais.⁴⁵

É possível, através da refratometria, a partir dos valores do IR ter uma indicação do CA. Para obter o valor de CA, é necessário conhecer o IR da lente no seu estado hidratado (n_2), o IR no seu estado desidratado (n_1) e o IR da solução salina (n_s). Para conhecer o IR da lente no estado desidratado, as LC foram deixadas ao ar durante 30 minutos. Esta relação é descrita na equação 3.1 e os valores do CA foram também registados para todas as amostras.

$$CA(\%) = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 - n_s)} \times 100$$

Equação 3.1.

3.3.2. Transmitância

Os espectros das lentes estudadas na região UV-Vis foram obtidos no espectrofotómetro de feixe duplo *Shimadzu* UV-2501PC (figura 3.2).



Figura 3.2. Espectrofotómetro *Shimadzu* UV-2501PC (*Shimadzu* Corporation, Japan)

A lâmpada de Deutério (D2) para radiação UV e lâmpada de halogénio (radiação Visível) proporcionam uma fonte de luz, que incide numa grade de difração, separando o feixe de luz branca nos comprimentos de onda que a constituem. A grelha de difração move-se de forma a que só um comprimento de onda de cada vez seja incidido na lente de contacto, e um detetor vai detetar a quantidade de radiação que passa através da lente de contacto. Posteriormente é criado um espectro de radiação da LC.⁴⁷

Na figura 3.3 encontra-se um esquema do que foi descrito atrás. O espectrofotómetro mede a quantidade de luz absorvida pela amostra e compara a intensidade de luz inicial (I_0) antes de passar pela amostra e a intensidade de luz após passar a amostra (I). A transmitância (T) da amostra é dada em percentagem pela equação 3.2.

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Equação 3.2.

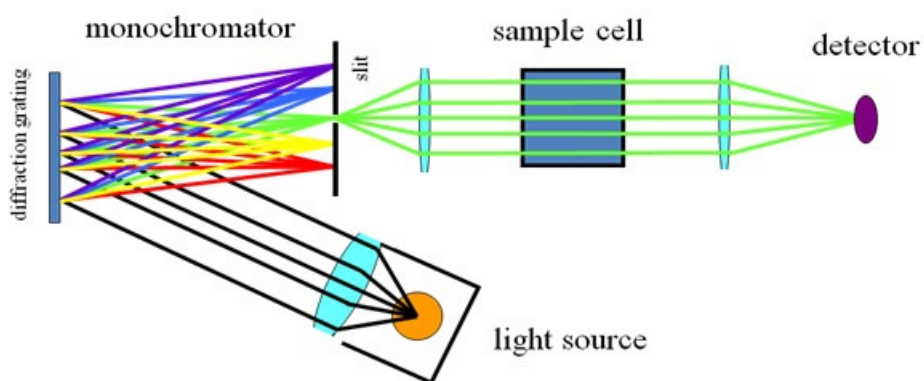


Figura 3.3. Esquema simplificado da medição da transmitância na radiação UV-Vis.⁴⁸

Os espectros da transmitância foram medidos entre os 200 e 700 nm, com intervalos de 0.5 nm. Para cada marca da LC estudada, foi calculado o valor médio de 3 medições da transmitância e o desvio padrão para cada intervalo de comprimento de onda. A largura da abertura da fenda do monocromador é de 2 nm.

Antes de se realizar qualquer medida, foi traçada a linha de base da transmitância. De modo a se poder efetuar as medições as lentes foram colocadas no suporte apresentado na figura 3.4. Este suporte foi colocado no espectrofotômetro de modo a que a parte côncava da lente estivesse posicionada perpendicularmente ao feixe.



Figura 3.4. Suporte utilizado no espectrofotômetro para sustentar as lentes de contacto.

3.3.3. Estrutura química

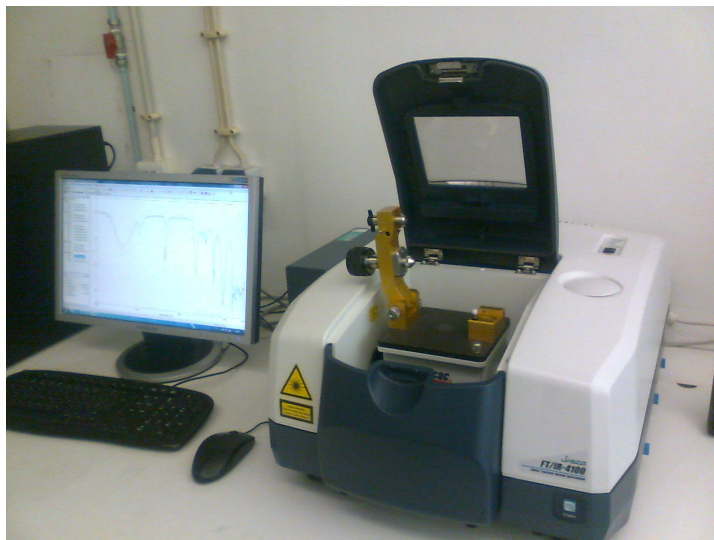


Figura 3.5. Espectrofotómetro Infravermelho com transformada de Fourier (Jasco 4100 FTIR)

Para traçar o espectro da LC na região do IV e assim obter informação sobre a estrutura e ligações químicas dos materiais foi usado o espectrofotómetro Jasco 4100 FTIR (figura 3.5). Para a análise das LC foi usada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) através da medição da refletância total atenuada (ATR). É um método que permite boa reprodutibilidade no espectro dos materiais e informação da estrutura molecular. Não necessita de grande quantidade de amostra para a avaliação e é um método rápido. A amostra é colocada em contacto com a superfície de um cristal ótico. O princípio do ATR é medir as alterações que ocorrem após o feixe entrar em contacto com a amostra aquando da reflexão interna total. A reflexão interna total acontece quando o ângulo de incidência do feixe no material excede o ângulo limite (maior ângulo para que ocorra o fenómeno de refração).

Um feixe de radiação IV é dirigido segundo um ângulo para um cristal de alto IR. Essa reflexão interna total cria uma onda evanescente que se projecta apenas alguns microns (0,5 – 5 μm) para lá da superfície do cristal até à amostra. A radiação é refletida através do cristal penetrando na amostra a cada reflexão, ao longo da superfície do cristal (figura 3.6) Nas regiões do espectro IV onde a amostra absorve energia, a onda evanescente vai ser atenuada ou alterada. A energia atenuada de cada onda evanescente é enviada para o feixe IV que vai sair no

lado oposto do cristal e é medido pelo detetor do espectrómetro de IV. O sistema depois gera um espectro de IV.⁴⁹

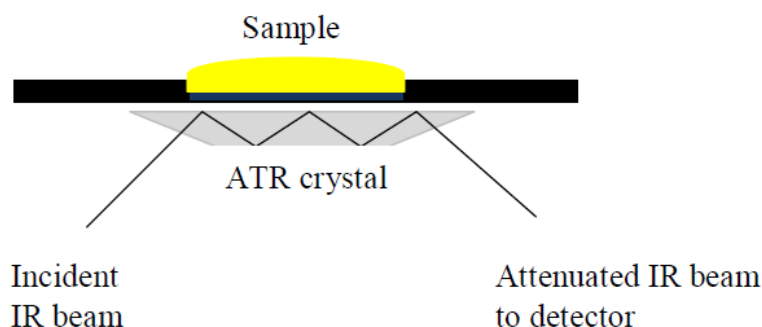


Figura 3.6. Esquema sistema ATR.⁴⁹

No espectrofotómetro FTIR-ATR é importante garantir perfeito contacto entre a amostra e o cristal. Isto é conseguido aplicando uma pressão sobre a amostra através de um gancho num suporte especial (figura 3.7)

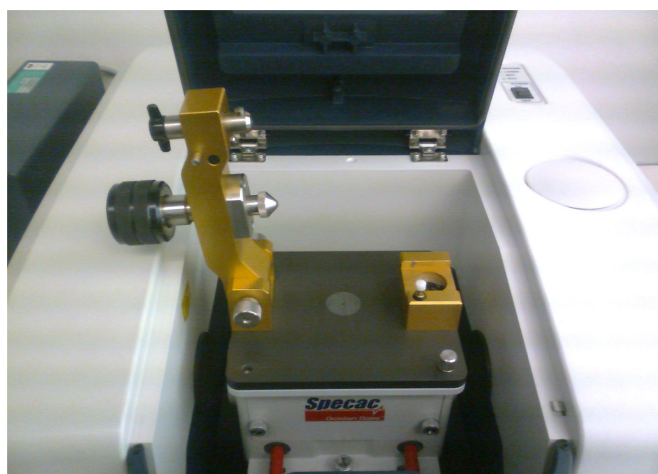


Figura 3.7. Gancho e suporte da amostra que garante contacto directo com o cristal

Para aquisição do espectro foram realizados 32 varrimentos com uma resolução de 8 cm^{-1} . A técnica de FTIR-ATR é muito útil para a análise de estruturas químicas que constituem o polímero. Baseia-se na absorção da radiação IV pelas moléculas. Uma molécula absorverá a energia de um feixe de luz IV quando esta energia incidente for igual à energia necessária para que ocorra uma transição vibracional da molécula. Em princípio, cada molécula apresenta um espectro IV característico, devido a que todas as moléculas têm algumas vibrações, que ao ativar-se, provocam a absorção de um determinado número de onda na zona do espectro

electromagnético correspondente ao IV. Ao analisar a que números de onda o material absorve, podemos obter informação acerca das moléculas que compõem esse material. Os espectros de IV, permitem-nos conhecer alterações ou formações de grupos funcionais após tratamentos superficiais, degradações e também são de grande ajuda no conhecimento de depósitos que se acumulam nas LC.⁵⁰

3.4. Análise estatística

A Análise estatística foi efetuada utilizando o programa *Statistical Package for Social Sciences* (SPSS) versão 19.0 e Microsoft Excel versão 2002 (Microsoft Corporation).

3.4.1. Testes estatísticos

Neste trabalho pretende-se verificar se existem diferenças significativas entre as propriedades das LC novas e depois de expostas a degradação termo-oxidativa. Usou-se o teste de Shapiro-Wilks para averiguar se as variáveis seguem uma distribuição normal. Este teste é considerado o mais indicado para amostras reduzidas ($n < 30$). O teste de Levene indica se a distribuição das amostras a comparar têm variâncias homogéneas. Se os pressupostos seguirem uma distribuição normal e tiverem variâncias homogéneas está mais indicado aplicar testes estatísticos paramétricos. Ao não se verificarem estes pressupostos e aliado ao facto de a dimensão amostral ser pequena ($n < 30$), devem-se aplicar testes não paramétricos. Estes testes não paramétricos não são tão robustos como os testes paramétricos, ou seja, com os testes não paramétricos não se encontram tantas diferenças entre os dados, quando essas diferenças realmente existem (erro tipo II).⁵¹⁻⁵³

3.4.2. Testes não paramétricos

Foi utilizado o teste não paramétrico de Mann-Whitney para comparar duas amostras independentes. O pressuposto para este teste é que as variáveis sejam numéricas ou ordinais, as amostras sejam independentes e sigam a mesma distribuição (não necessita que as amostras sigam uma distribuição normal).⁵¹⁻⁵³ O teste de hipótese formulado é:

Hipótese nula: As duas amostras têm medianas iguais

Hipótese alternativa: As duas amostras têm medianas diferentes

Capítulo 4

Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos dos parâmetros das LC. Foram estudados o IR, CA, transmitância e estrutura química. As lentes foram avaliadas no estado inicial (0 dias) e após degradação termo-oxidativa (7, 14, 21, 28 e 35 dias).

Na tabela 4.1 são mencionadas as tolerâncias para o IR e CA das LC segundo a Organização Internacional de Normalização ou *International Organization for Standardization* (ISO) pela norma ISO 8321-1:1991.⁵⁴

Tabela 4.1. Tolerâncias de propriedades para LC hidrófilas

| Propriedade dos materiais | Tolerância |
|---------------------------|-------------|
| Índice de refração | $\pm 0,005$ |
| Conteúdo em água | $\pm 2 \%$ |

Na Tabela 4.2 mostra-se os valores do IR e CA das LC medidos aos 0 dias assim como os valores do IR e CA dados pelo fabricante (valor nominal) e FDA.

Tabela 4.2. Valores de IR e CA iniciais das LC

| LC | N | Experimental | | Fabricante | |
|------------------------|---|---------------------|------------------|---------------------|--------|
| | | IR \pm DP | CA (%) \pm DP | IR | CA (%) |
| Acuvue® 2 | 6 | 1,4058 \pm 0,0050 | 54,65 \pm 0,34 | 1,4055 ^a | 58 |
| Acuvue® Oasys™ | 6 | 1,4233 \pm 0,0011 | 36,29 \pm 0,80 | 1,42 ^b | 38 |
| Biofinity™ | 6 | 1,4051 \pm 0,0005 | 46,43 \pm 0,40 | 1,40 ^b | 48 |
| Air Optix Aqua™ | 6 | 1,4246 \pm 0,0006 | 24,68 \pm 0,54 | 1,42 ^a | 33 |
| Purevision® 2 | 6 | 1,4232 \pm 0,0005 | 31,85 \pm 0,36 | 1,426 ^a | 36 |

a segundo FDA

b segundo informação do fabricante

Como se pode ver pela tabela 4.2, em todas as lentes, os valores obtidos do IR no estado inicial são semelhantes aos valores nominais. Usando a equação 4.1 (cálculo de inexatidão), comprova-se que os valores medidos estão em concordância com os valores nominais, pois estes diferem do valor nominal em menos de 0,005 (ver tabela 4.1).

O valor do CA foi derivado do valor medido do IR utilizando a equação 3.1. Para todas as LC observa-se uma subestimação do CA medido em relação ao valor nominal. A lente Air Optix Aqua™ apresenta a maior diferença, esta diferença pode ser devida à dificuldade em conseguir medir o IR desta lente no estado desidratado.

$$\text{Erro} = \text{Valor.experimental} - \text{Valor.teórico}$$

Equação 4.1.

4.1. Índice de refração e conteúdo em água

De seguida apresentam-se os resultados experimentais do IR (figura 4.1), onde está representado o seu comportamento nas LC estudadas ao longo de vários dias. Na tabela 4.3 é descrita a variação do valor medido do IR para as LC entre os 0 dias e 21 dias e os 0 dias e 35 dias.

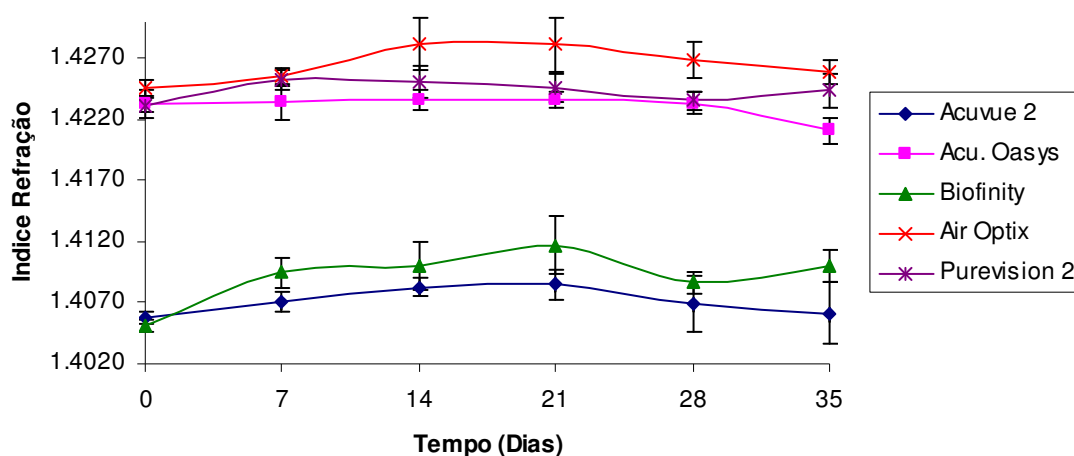


Figura 4.1. Variação do índice de refração ao longo do tempo

Observa-se pelo gráfico da figura 4.1 que as LC novas com IR mais baixos são a Acuvue® 2 e a Biofinity™, contrastando com as lentes Air Optix Aqua™, Purevision® 2 e Acuvue® Oasys™ que têm IR mais elevados.

Tabela 4.3. Diferenças do índice de refração entre 0 dias e 21 dias e 0 dias e 35 dias

| LC | Dif (21-0) dias | p | Dif (35-0) dias | p |
|------------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| Acuvue® 2 | +0,0027 | 0,002* | +0,0004 | 0,394 |
| Acuvue®. Oasys™ | +0,0004 | 0,574 | -0,0022 | 0,006* |
| Biofinity™ | +0,0066 | 0,002* | +0,0049 | 0,002* |
| Air Optix Aqua™ | +0,0035 | 0,006* | +0,0012 | 0,039* |
| Purevision® 2 | +0,0013 | 0,022* | +0,0012 | 0,071 |

p: Teste de Mann - Whitney

* resultados cujas variações são estatisticamente significativos

Podemos observar pelo gráfico da figura 4.1 que todas as LC, umas mais evidenciadas do que outras (Acuvue® Oasys™), apresentam um aumento do IR desde o estado inicial até aos 21 dias de degradação onde apresentam o seu pico máximo. A partir deste período e até aos 35 dias o IR tende a diminuir. A lente Purevision® 2 é a exceção permanecendo estável desde os 21 até aos 35 dias.

Das LC estudadas a lente Acuvue® Oasys™ é a única, aos 21 dias de degradação, que não apresenta alterações estatisticamente significativas ($p=0,574$) relativamente à alteração do IR. Aos 35 dias, as LC que apresentam diferenças estatisticamente significativas são a Acuvue® Oasys™, Biofinity™ e Air Optix Aqua™. A Biofinity™ é a única lente que ultrapassa as tolerâncias referidas como aceitáveis pela ISO 8321-1:1991.

Os resultados apresentados relativamente ao IR, pressupõem a desidratação da lente, no entanto, podem por si só não ser indicativos de perda de água na matriz da lente. Num polímero, as moléculas de água podem ser “ligadas” umas às outras e aos grupos hidrofílicos na matriz da lente ou podem ser “livres” apenas associadas entre si e sem qualquer efeito polimérico estrutural.^{5,55}

Na figura 4.2 pode-se ver o CA das várias LC ao longo dos vários dias de estudo. Devido ao facto de a água ter um IR menor que o dos polímeros que compõem o material, é possível determinar o teor em água de um polímero através da medida do seu IR.²⁹ Existe uma relação linear inversa entre o CA e IR (ver equação 3.1).³

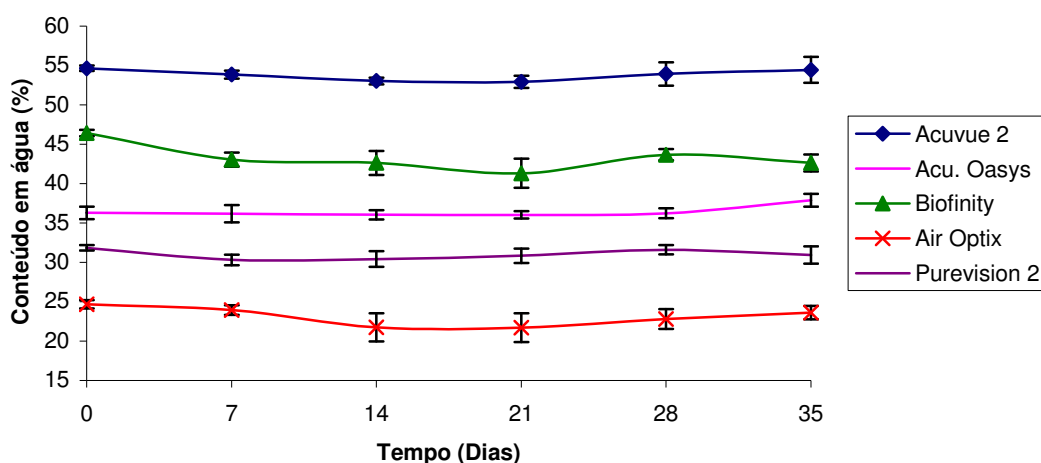


Figura 4.2. Variação do conteúdo em água da LC ao longo do tempo

Na tabela 4.4 podemos observar as diferenças na variação do CA ao longo do estudo.

Tabela 4.4. Variação do conteúdo em água entre 0 dias e 21 dias e 0 dias e 35 dias

| LC | Dif (21-0) dias | p | Dif (35-0) dias | p |
|------------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| Acuvue® 2 | -1,72 | 0,002* | -0,21 | 0,394 |
| Acuvue®. Oasys™ | -0,26 | 0,574 | +1,59 | 0,006* |
| Biofinity™ | -5,12 | 0,002* | -3,81 | 0,002* |
| Air Optix Aqua™ | -2,97 | 0,006* | -1,05 | 0,039* |
| Purevision® 2 | -1,02 | 0,022* | -0,91 | 0,071 |

p: Mann - Whitney

* Resultados cujas variações são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Em todas as LC até aos 7 dias de exposição à temperatura observou-se uma diminuição do CA. Isto pode-se dever ao aumento da temperatura ambiente para 37°C a que as lentes foram sujeitas. Tranoudis e Efron concluíram que nas LCH o CA diminui significativamente quando se aumenta a temperatura de 20 para 35 °C.⁵⁶

Pela figura 4.2, constata-se que o CA das lentes vai diminuindo até aos 21 dias de degradação o que vai de encontro ao observado com o IR que aumentou neste período de avaliação. Passado este ciclo e até aos 35 dias as lentes aumentam de novo o seu CA. Uma possível explicação para este facto pode ser que a partir dos 21 dias, alguma alteração ao nível de pH da solução possa ter acontecido. É referido que as LCH tornam-se mais hidratadas quando estão presentes num ambiente de pH alcalino.³ A eventual alteração de pH poderia ser explicada nas condições experimentais por duas hipóteses. Uma degradação de mecanismo desconhecido da própria lente que elevasse o pH, ou contaminação biológica. Numa replicação experimental futura uma oportunidade de melhoria das condições experimentais seria utilizar materiais e soluções estéreis. Segundo Morgan *et al.*, o efeito de envelhecimento dos materiais durante o período de uso mensal faz com que tenham uma menor capacidade para hidratar.⁵⁷ Até aos 21 dias de degradação todas as LC, exceto a Acuvue® Oasys™ apresentam diferenças estatisticamente significativas. As LC Biofinity™ e Air Optix Aqua™ são as lentes que também apresentam diferenças relevantes pois ultrapassam os valores da tolerância para o CA. Aos 35 dias de degradação as lentes Acuvue® Oasys™, Biofinity™ e Air Optix Aqua™ são as que têm maiores diferenças. A lente Acuvue® Oasys™ é a única lente que aos 35 dias apresenta um aumento no CA quando comparado com os 0 dias. Apenas a Biofinity™ ultrapassa claramente os valores de tolerância apresentados na tabela 4.1.

Ao longo de todo o tempo de exposição à temperatura, apenas as lentes Acuvue® 2 e Purevision® 2 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p > 0.05$), relativamente ao IR e CA.

Esta observação experimental da desidratação da lentes até aos 21 dias é concordante com o descrito na literatura.

Segundo Cabrera e Velasco, a lente Acuvue® perde uma quantidade de água significativa durante o uso.²⁸ Esta perda foi consideravelmente maior quando comparada com outros polímeros, aparentemente porque o polímero é iónico. Também M. Lira *et al*/ num estudo comparativo observaram que a lente Acuvue® apresentava um aumento significativo do IR e consequentemente diminuição do CA após o uso. As diferenças entre as lentes novas e usadas de Si-Hi, nomeadamente a lente Purevision® (Balafilcon A) e Air Optix Aqua™ (Lotrafilcon B) não são significativas.⁵⁸ Segundo M-Lira *et al*, a lente Acuvue® mostra menos capacidade de reter ou readquirir o seu CA inicial do que as lentes de Si-Hi que recuperam o seu CA depois de re-hidratada.⁵⁸ Kohler *et al*/ referem que as lentes Si-Hi sofrem menos desidratação em estudos in-vitro.⁵⁹ Estudos de desidratação in-vitro de LCH convencionais e lentes Si-Hi indicam que a velocidade de desidratação dos materiais é relacionada principalmente com o CA.⁶⁰ Até para lentes que pertencem ao mesmo grupo FDA o comportamento da desidratação é diferente conforme as propriedades dos materiais.⁶¹

LC de alta hidratação tendem a levar mais tempo a equilibrar e a desidratar a um ritmo mais rápido.^{60,62} Em contraste, esses resultados discordam com outros trabalhos in-vitro em que o ritmo de desidratação era menor em lentes com alto CA.^{63,64}

Em conclusão, estudos de desidratação in-vitro de LCH e lentes Si-Hi indicam que o ritmo de evaporação dos materiais está predominantemente relacionado com o CA, evidenciando apenas ligeiras diferenças entre materiais de CA semelhantes.⁶⁰ Segundo este estudo, o aumento da corrente de ar tem um maior impacto na desidratação da LC in-vitro que em condições de humidade reduzida.⁶⁰ Tranoudis e Efron, sugerem que parâmetros avaliados “in vitro” estão mais sujeitos a erros relacionados com as técnicas utilizadas, como variações de temperatura e influência do pH. Medições “in-vivo” predizem com mais certeza o comportamento da lente no olho.⁶⁵

4.2. Transmitância

Os resultados da análise das diversas zonas do espectro UV-Vis. encontram-se representados no gráfico da figura 4.3. onde se pode observar as diferenças na transmitância entre as várias marcas de lentes.

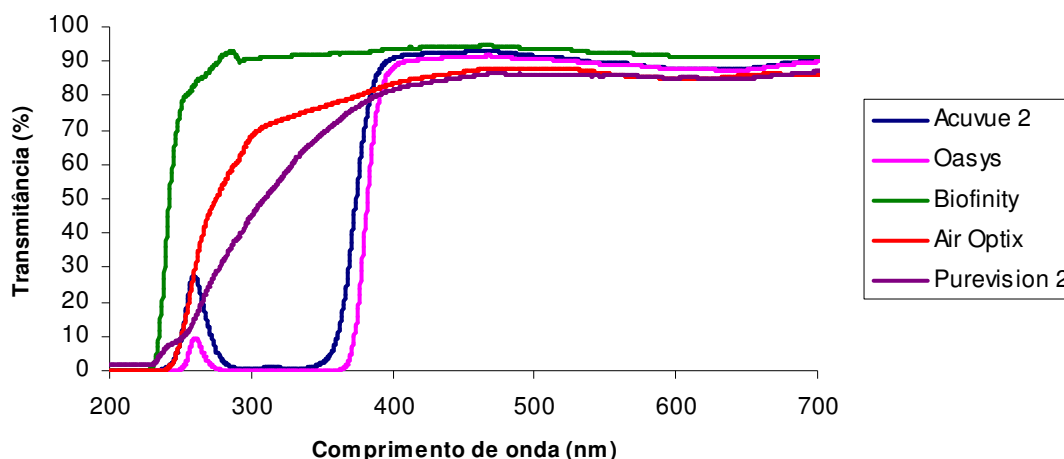


Figura 4.3. Espectro UV-Vis das lentes no estado inicial (0 dias)

As LC Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™ apresentam na radiação UV transmitância baixa como seria de esperar uma vez que estas LC são as únicas no estudo que incorporam na sua matriz monómeros que filtram a radiação UV e como se pode observar na tabela 3.1. Segundo o espectro UV observa-se que as lentes que incorporam monómeros *UV-Block*, reduzem significativamente a transmitância nesta banda, enquanto que as outras lentes não, tal como já foi provado anteriormente.⁶⁶⁻⁶⁸ Das lentes de Si-Hi, a Purevision® 2 é a que apresenta menor transmitância à radiação UV.

De acordo com a figura 4.3, a Biofinity™ é a LC que apresenta maior transmitância ao longo de todo o espectro. Na radiação visível a transmitância de todas as LC apresentam valores superiores a 80 %.

Os gráficos da figura 4.4 à figura 4.8, mostram a variação da transmitância na radiação UV-Vis das LC estudadas aos 0 e 35 dias

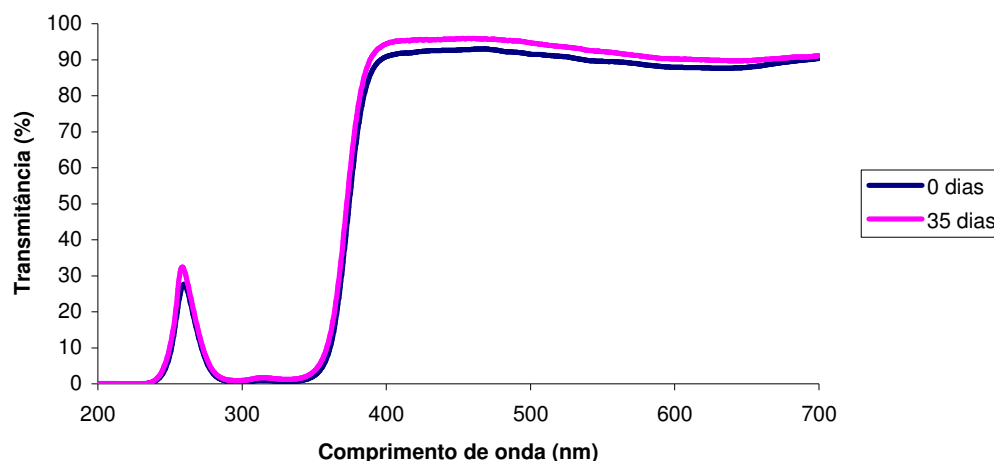


Figura 4.4. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Acuvue® 2 a 0 e 35 dias

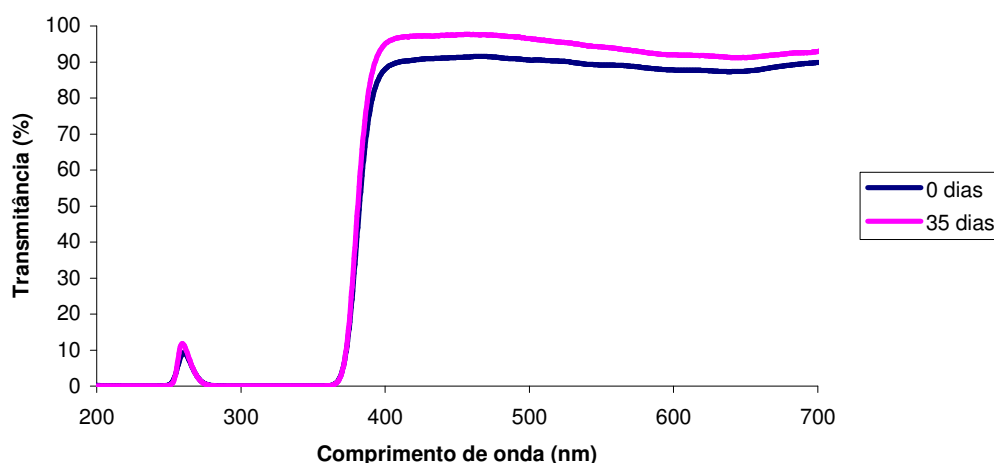


Figura 4.5. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Acuvue®. Oasys™ a 0 e 35 dias

Nas figuras 4.4 e 4.5 pode-se observar que as LC que incorporam estes monómeros UV-Block não apresentam alterações de transmitância no espectro UV após exposição à temperatura. Segundo estudo de M. Lira *et al.* concluíram que a transmitância destas lentes, diminui após serem usadas no olho, mostrando que o filtro que é incorporado na matriz da lente, não perde a sua efetividade continuando a cumprir os critérios A.N.S.I. Estas diminuições foram também encontradas nas lentes SI-Hi que não têm filtro UV-Block depois de serem usadas.⁶⁹

As maiores alterações de transmitância ao longo do tempo de estudo encontram-se na zona do espectro visível. Podemos observar um aumento da transmitância nas lentes Biofinity™ (figura 4.6), Air Optix Aqua™ (figura 4.7), e Purevision® 2 (figura 4.8), aos 35 dias.

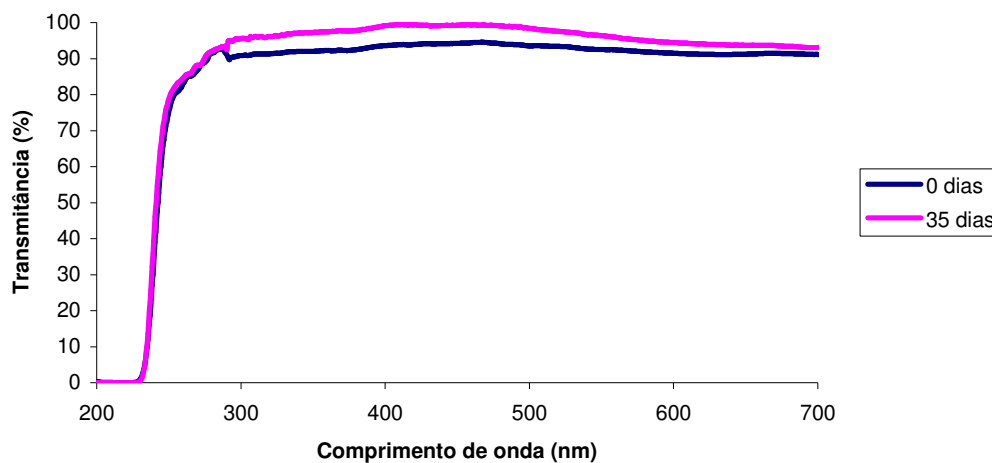


Figura 4.6. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Biofinity™ a 0 e 35 dias

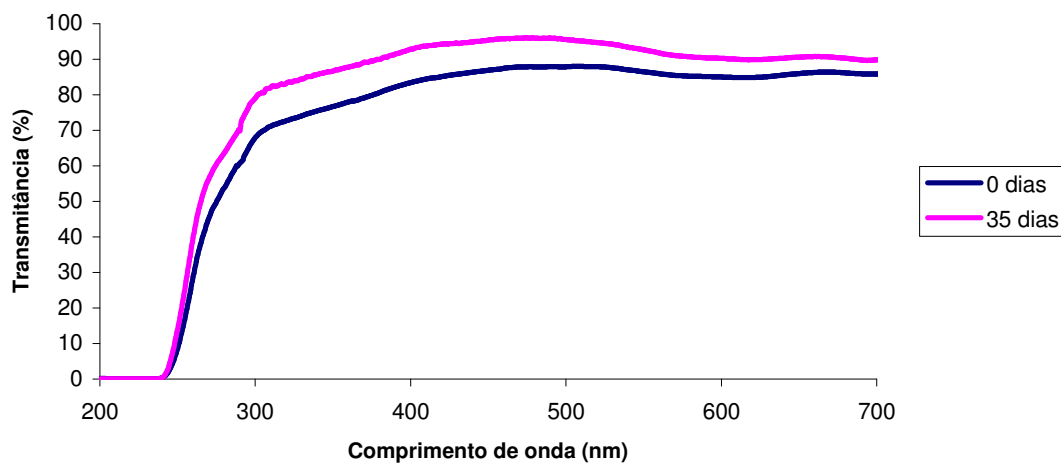


Figura 4.7. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Air Optix Aqua™ a 0 e 35 dias

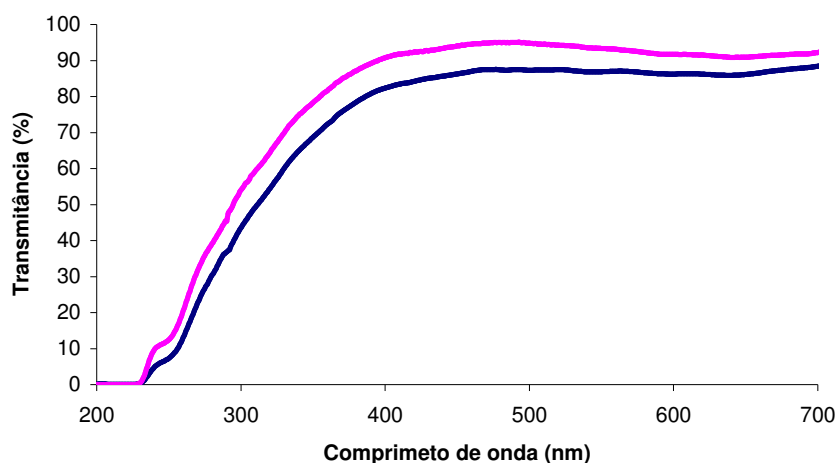


Figura 4.8. Espectro da transmitância no UV-Vis da LC Purevision® 2 a 0 e 35 dias

Em todas as lentes podemos observar que aos 35 dias de degradação apresentam transmitâncias no visível superior às leituras no estado inicial. Este aumento da transmitância pode ocorrer por diminuição da refletância.⁶⁹ Uma vez que esta propriedade está diretamente relacionada com o IR, este pode ter sido alterado, por exemplo, pela formação de uma nova interface na superfície das lentes.

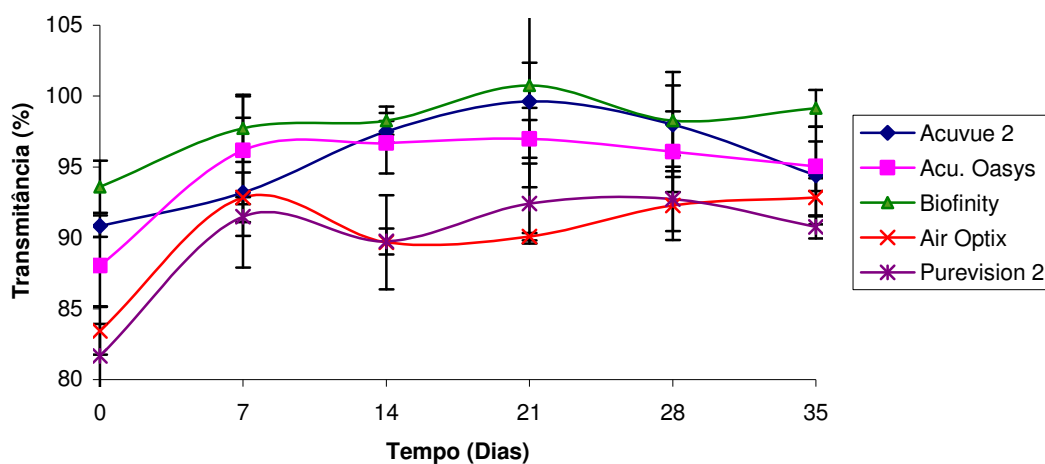
Na avaliação da transmitância ao UV-Vis, observam-se diferenças no espectro da zona UV (200 a 400 nm) das diferentes LC, pois algumas apresentam filtros UV (Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™) e as outras não. Das lentes que não têm filtro UV, a Purevision® 2 é a que apresenta transmitâncias menores nesses comprimentos de onda. Dos 400 aos 700 nm essas diferenças são mais atenuadas. As lentes Acuvue® 2 (figura 4.4) e Acuvue® Oasys™ (figura 4.5) são as lentes que menores alterações apresentam após a degradação termo-oxidativa.

Observa-se da figura 4.4. a 4.8. que todas as LC apresentam maior variação da transmitância no comprimento de onda dos 400 nm entre os 0 e os 35 dias, por isso com o intuito de averiguar se as diferenças de transmitância são significativas, focou-se mais neste comprimento de onda. A tabela 4.5 mostra os valores de transmitância medidos aos 0 dias.

Tabela 4.5. Valores transmitância dos 400 nm aos 0 dias

| LC | N | Transmitância \pm DP |
|-----------------|---|------------------------|
| Acuvue® 2 | 3 | 91,2 \pm 0,6 |
| Acuvue®. Oasys™ | 3 | 90,1 \pm 0,8 |
| Biofinity™ | 3 | 94,2 \pm 1,7 |
| Air Optix Aqua™ | 3 | 84,2 \pm 1,1 |
| Purevision® 2 | 3 | 82,3 \pm 2,2 |

Nesta tabela observa-se com mais clareza que aos 400 nm, a lente Biofinity™ apresenta maiores níveis de transmitância (94,2 %) e a lente Purevision® 2 é a que apresenta menor transmitância a este comprimento de onda. O gráfico da figura 4.9 revela a variação da transmitância aos 400nm ao longo da degradação termo-oxidativa. Todas as lentes aumentam de transmitância aos 7 dias de exposição a temperatura constante. Diminuindo aos 14 dias de exposição à exceção da Acuvue® 2. Todas as LC atingem o máximo de transmitância por volta dos 21 dias de degradação à exceção da Air Optix Aqua™ que é aos 7 dias.

**Figura 4.9.** Variação da transmitância no UV-Vis a 400 nm ao longo do tempo

Na tabela 4.6 apresenta-se a diferença de transmitância entre os 0 e os 35 dias.

Tabela 4.6. Diferença da transmitância aos 400 nm entre os 0 dias e 35 dias

| LC | Dif T. (%) (35-0) dias | p |
|------------------------|------------------------|-------|
| Acuvue® 2 | +5,15 | 0,100 |
| Acuvue®. Oasys™ | +5,25 | 0,100 |
| Biofinity™ | +4,28 | 0,100 |
| Air Optix Aqua™ | +8,16 | 0,100 |
| Purevision® 2 | +8,74 | 0,100 |

p: Teste de Mann - Whitney

Apesar de se notar maiores diferenças da transmitância aos 400 nm, verifica-se que para todas as LC esta variação não é estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

Como nota final, pode-se dizer que todas as LC quando expostas *in-vitro* a uma temperatura constante apresentam comportamentos semelhantes a nível da transmitância no UV-Vis ao longo do tempo.

4.3. Estrutura química

A análise por FTIR foi realizada para tentar perceber que tipo de alterações podiam ocorrer nos materiais constituintes da LC durante a exposição a 37°C ao longo de 5 semanas.

A técnica analítica utilizada para avaliar se a degradação termo-oxidativa alterou a estrutura química das LC foi a espectroscopia de infravermelho.

Para melhor compreensão, encontram-se nas figuras 2.1 a 2.5 os principais constituintes das LC estudadas. Na figura 4.10 podemos observar os espectros de IV das LC. As lentes apresentam picos em números de onda semelhantes, o que quer dizer que apresentam na sua estrutura materiais muito semelhantes. A lente que se diferencia mais é a LC Acuvue® 2, pois esta é uma lente de hidrogel convencional enquanto que as outras são lentes de Si-Hi. Esta lente diferencia-se principalmente nos números de onda entre 3500-3000 cm^{-1} devido aos grupos OH. Esta banda corresponde à vibração dos grupos OH, que contribuem para a hidratação da LC. A lente Acuvue® 2 é uma lente constituída essencialmente por este grupo e é a lente com maior CA, por isso verifica-se uma menor transmitância no IV nesta zona do espectro.

A região do espectro de número de onda 2470 cm^{-1} representa a transmitância do dióxido de carbono da atmosfera.^{70;71}

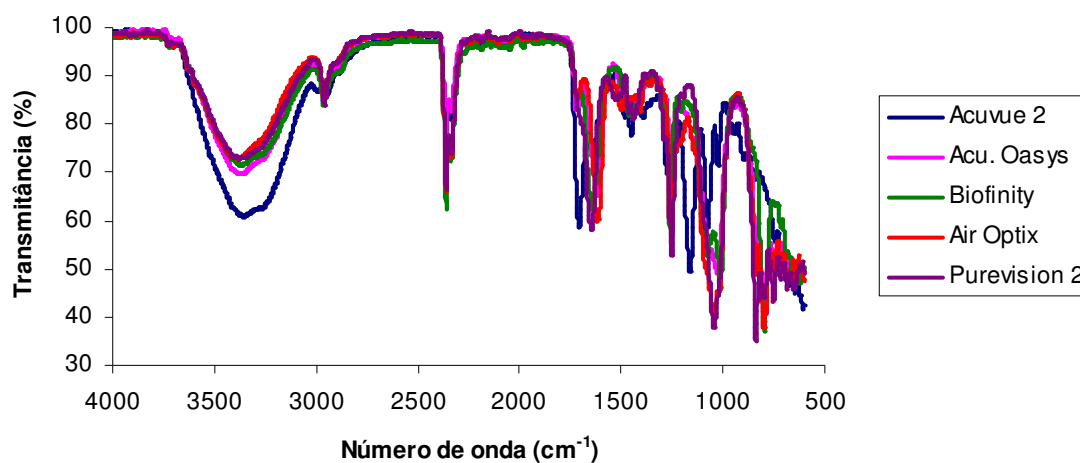


Figura 4.10. Espectros de infravermelho de todas as LC aos 0 dias.

Da figura 4.11 à figura 4.15 apresentam-se os espectros de IV medidos pela técnica de FTIR-ATR de todas as LC aos 0 dias e aos 35 dias de exposição à temperatura. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos foram indicados os monómeros que constituem as LC nas tabelas 4.7 a 4.11. Foi feita uma atribuição relacionando os números de onda com os grupos funcionais para os principais picos. Atendendo a que as LC são constituídas por vários monómeros não é possível identificar todos.

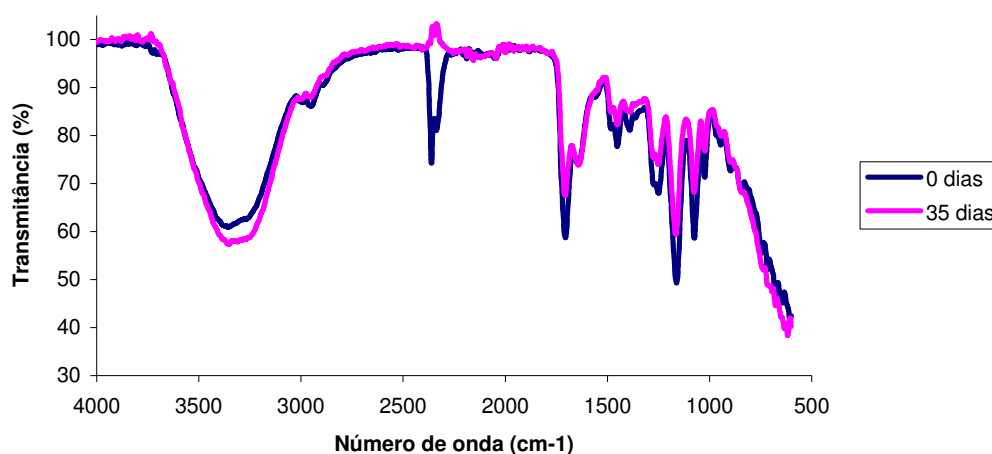


Figura 4.11. Comparação do espectro de infravermelho da LC Acuvue® 2 a 0 e 35 dias.

Nas tabelas a designação vs, s e m está relacionada com a intensidade das bandas, ou seja, muito forte, forte e média, respetivamente.

Tabela 4.7. Principais picos no FTIR para LC Acuvue® 2⁷²

| Nº onda experimental (cm ⁻¹) | Nº onda teórico (cm ⁻¹) | Grupo Funcional |
|--|-------------------------------------|---|
| 1079 | 1100 | C-O-C |
| 1166 | | CH ₂ Deformação |
| 1253 | 1300-1050 vs | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$ |
| 1400 | 1420-1410 s | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ |
| 1455 | 1420 m | CH ₃ Deformação |
| 1650 | 1655-1650 m | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ |
| 1710 | 1800-1750 m | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ |
| 2956 | 2950 s | CH ₂ Alifático |
| 3359 (3247-3428) | 3400-3200 s | OH Polimérico |

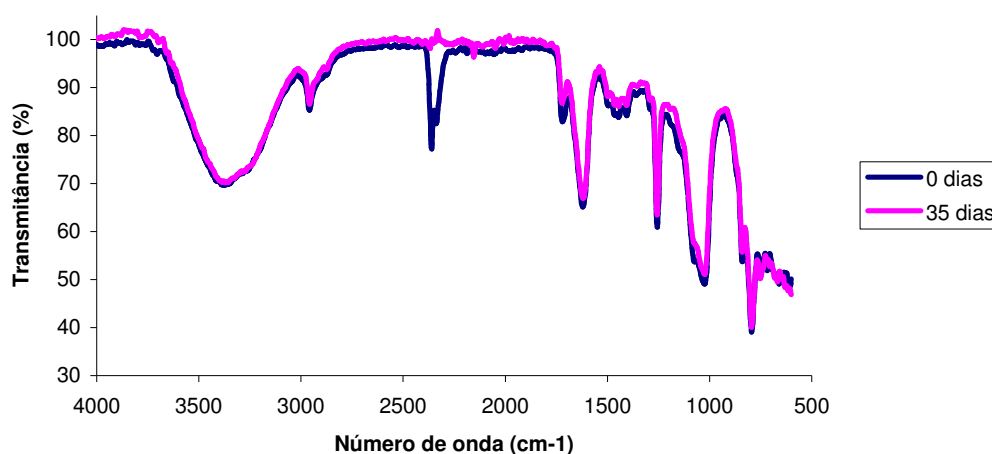
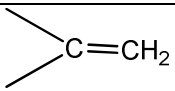
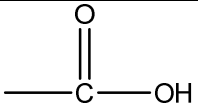


Figura 4.12. Comparação do espectro infravermelho da LC Acuvue®, Oasys™ a 0 e 35 dias.

Tabela 4.8. Principais picos no FTIR para LC Acuvue®, Oasys™.⁷²

| Nº onda experimental (cm ⁻¹) | Nº onda teórico (cm ⁻¹) | Grupo funcional |
|--|-------------------------------------|---|
| 798 | 850-750 | Si—CH ₃ |
| 1031 | | C-O-C |
| 1259 | 1250 s | Si—CH ₃ |
| 1623 | 1655-1650 |  |
| 1725 | 1800-1750 m |  |
| 2964 | 2950 s | CH ₂ Alifático |
| 3382 | 3400-3200 s | OH Polimérico |

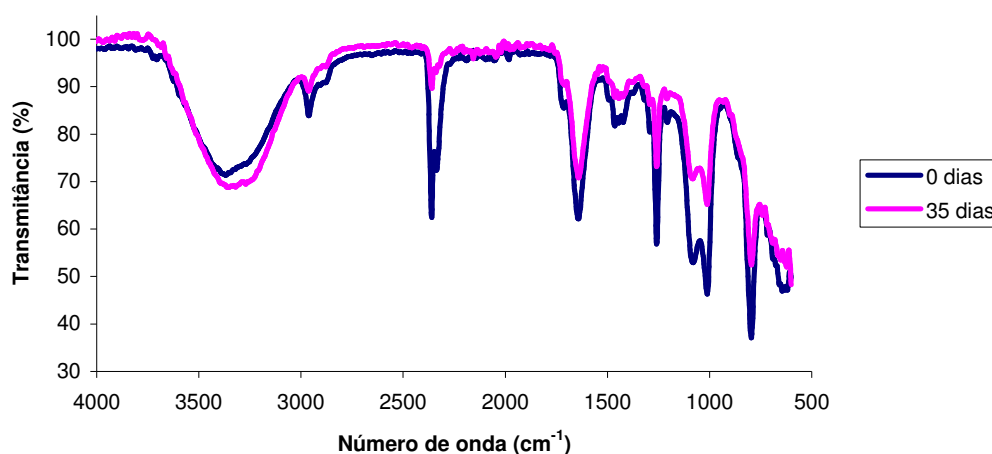


Figura 4.13. Comparação do espectro de infravermelho da LC Biofinity[™] a 0 e 35 dias.

Tabela 4.9. Principais picos no FTIR para LC Biofinity[™].⁷²

| Nº onda experimental (cm ⁻¹) | Nº onda teórico (cm ⁻¹) | Grupo Funcional |
|--|-------------------------------------|--|
| 796 | 850-750 | Si—CH ₃ |
| 1014 | 995-985 | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R} \end{array}$ |
| 1089 | 1100 m | C-O-C |
| 1259 | 1250 s | Si—CH ₃ |
| 1646 | 1660-1640 m | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ / \end{array}$ |
| 1716 | 1715 ± 10 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{R} \end{array}$ |
| 2964 | 2950 s | CH ₂ Alifático |
| 3372 | 3400-3200 s | OH Polimérico |

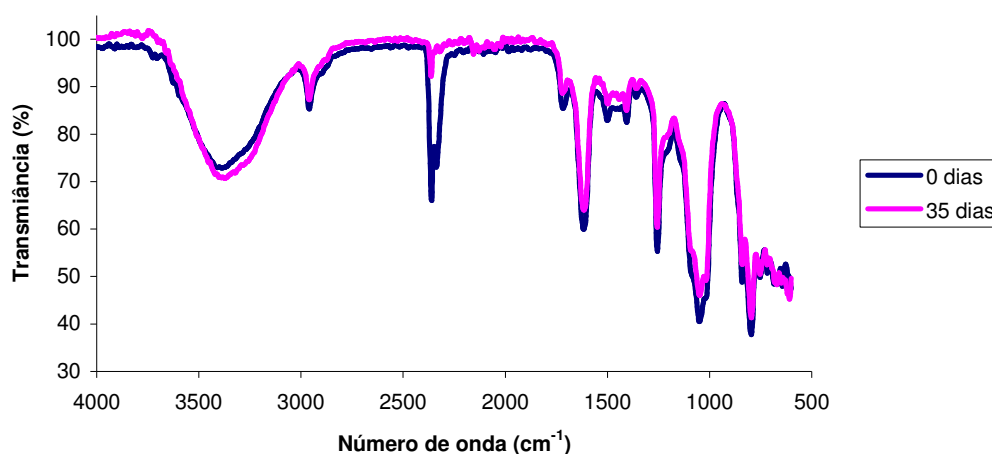


Figura 4.14. Comparação do espectro de infravermelho da LC Air Optix Aqua™ a 0 e 35 dias.

Tabela 4.10. Principais picos no FTIR para LC Air Optix Aqua™.⁷²

| Nº onda experimental (cm ⁻¹) | Nº onda teórico (cm ⁻¹) | Grupo Funcional |
|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| 800 | 840-790 s | |
| 842 | 850-750 | Si—CH ₃ |
| 1022 | | C-O-C |
| 1257 | 1250 ± 10 s | R ₄ Si |
| 1409 | 1450-1250 | CH ₃ Deformação |
| 1504 | 1600-1500 m | |
| 1621 | 1700-1600 s | |
| 1724 | 1750 ± 10 vs | |
| 1724 | 1700-1670 s | |
| 2965 | 2950 s | CH ₃ , Alifático |
| 3390 | 3400-3200 s | OH Polimérico |

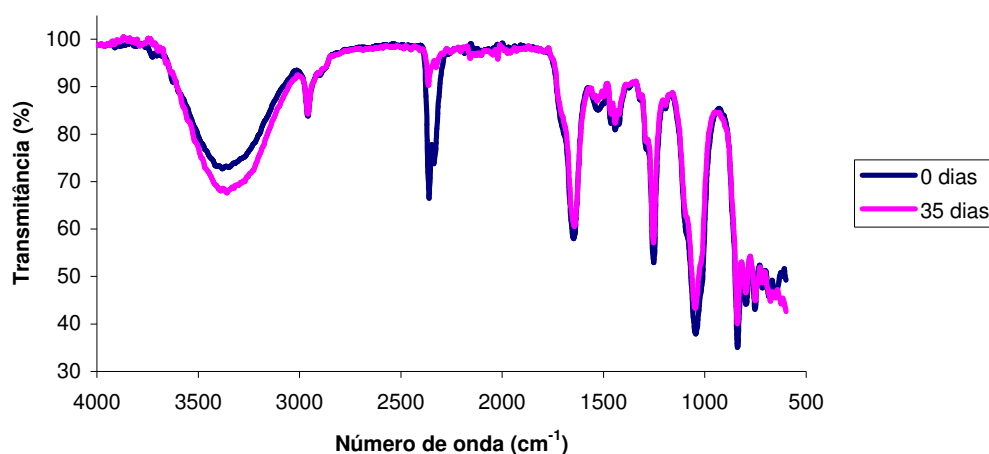
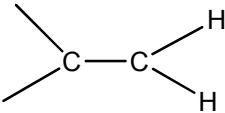
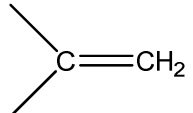


Figura 4.15. Comparação do espectro de infravermelho da LC Purevision® 2 a 0 e 35 dias.

Tabela 4.11. Principais picos no FTIR para LC Purevision® 2.⁷²

| Nº onda experimental (cm ⁻¹) | Nº onda teórico (cm ⁻¹) | Grupo Funcional |
|--|-------------------------------------|---|
| 800 | 840-790 s |  |
| 842 | 850-750 | Si—CH ₃ |
| 1253 | 1250 | R ₄ Si |
| 1446 | 1450-1250 sym | CH ₃ Deformação |
| 1652 | 1655-1650 m |  |
| 1652 | 1690-1650 s | H ₂ C=C—O=C=O |
| 2960 | 2950 s | CH ₂ Alifático |
| 3237 | 3400-3200 s | OH Polimérico |

Pela avaliação qualitativa dos gráficos 4.11 a 4.15, é possível concluir que em relação à estrutura química e aos 35 dias de degradação não se observaram alterações significativas nem nos números de onda em que vibram os principais grupos funcionais, nem na intensidade das bandas respetivas. Pelos resultados desta análise não se observaram formação de bandas novas. No entanto, pode ter ocorrido em pequena escala a formação de outros grupos funcionais, ou seja, terem-se formado novos grupos mas em percentagem muito baixa e não ter

sido detetada por esta técnica. Então as alterações que encontramos no IR, podem não estar associadas à alteração do CA da lente, mas sim à formação de outros compostos que fazem alterar estes valores.

Capítulo 5

Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

A temperatura é uma variável importante na deterioração das LC e com este estudo pretende-se avaliar a estabilidade da LC quando submetida a uma temperatura elevada e constante. Após este trabalho experimental pode-se concluir que:

O IR aumentou ao fim dos 21 dias de exposição à temperatura e o CA diminuiu para todas as lentes, embora esta diferença não seja estatisticamente significativa para a lente Acuvue® Oasys™. Ao fim dos 35 dias os resultados obtidos para estes parâmetros são mais variáveis dependendo da lente estudada. É de notar que a inversão da tendência de IR e CA a partir dos 28 dias é coincidente com o aproximar do prazo de validade indicado pelo fabricante.

Ao longo de todo o tempo de exposição à temperatura, apenas as lentes Acuvue® 2 e Purevision® 2 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p>0.05$), relativamente ao IR e CA. Apesar de as lentes Acuvue® Oasys™, Biofinity™ e Air Optix Aqua™ apresentarem diferenças significativas, a Biofinity™ é a única que ultrapassa as tolerâncias referidas como aceitáveis pela ISO 8321-1:1991.

As alterações que encontramos no IR, podem não estar relacionadas com as alterações do CA, mas sim à formação de outros compostos na estrutura da LC.

A transmitância das lentes na zona do visível aumenta até aos 35 dias de degradação, mas não significativamente. As LC que apresentam filtro *UV-block*, e por isso reduzem a transmitância à radiação UV não foram afetadas com a exposição à temperatura.

A lente Acuvue® 2 é a única LCH deste estudo. Devido à sua constituição, apresenta o espectro no infravermelho diferente das outras lentes constituídas por silicone, apresentando picos característicos nos números de onda maiores.

Ao longo dos 35 dias não se observam para todas as LC alterações significativas ao nível da estrutura química, mas não se pode excluir a formação de novos grupos em percentagens muito baixas, ou seja, em níveis não detetáveis.

Como conclusão geral:

- As lentes Acuvue® 2 e Acuvue® Oasys™ (quinzenais) são as mais estáveis à degradação termo-oxidativa em relação aos parâmetros avaliados.
- As lentes de Si-Hi mensais (Biofinity™ e Air Optix Aqua™) são as que apresentam maiores diferenças nas propriedades avaliadas após degradação termo-oxidativa.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência da radiação e da temperatura na LC no que diz respeito às alterações na sua humectabilidade através da medição do ângulo de contacto e avaliação das propriedades dimensionais como o diâmetro, raio de curvatura e espessura das lentes, quando estão expostas à temperatura.
- Estudar a influência da radiação UV nos parâmetros das LC ao longo do tempo.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- (1)** Rumpakis J. New Data on Contact Lens Dropouts: An International Perspective. www.revoptom.com/content/d/contact_lenses___and___solutions/c/18929 . 15-1-2010. Acesso a 1-10-2012
- (2)** Pritchard N, Fonn D, Brazeau D. Discontinuation of contact lens wear: a survey. *Int Contact Lens Clin* 1999;26(6):157-62.
- (3)** González-Meijome JM. *Contactologia (ed.)*. 2005.
- (4)** Holden BA, Sankaridurg PR, Jalbert I. Adverse events and infections: which ones and how many? In: Sweeney DF (ed) *Silicone Hydrogels, the rebirth of continuous wear contact lenses*. Oxford, UK: Butterworth Heinemann; 2000.
- (5)** Lira M. *Uso de lentes de contacto: Deterioração das suas Propriedades e Alterações Fisiológicas Associadas* 2007.
- (6)** Tighe B. *Silicone Hydrogels: The Rebirth of Continuous Wear*. 2000.
- (7)** Jones L., Dumbleton K. Silicone hydrogel contact lenses: Part 1 Evolution and current status. *Optometry Today* 2002;42:26-31.
- (8)** Edwards K. Silicone hydrogel contact lenses: Part 2 Therapeutic applications. *Optometry Today* 2002;26-9.
- (9)** Grobe GL, III, Valint PL, Jr., Ammon DM, Jr. Surface chemical structure for soft contact lenses as a function of polymer processing. *J Biomed Mater Res* 1996;32:45-54.
- (10)** Lloyd AW, Faragher RGA, Denyer SP. Ocular biomaterials and implants. *Biomaterials* 2001;22:769-85.
- (11)** Tighe B. Silicone hydrogel materials - how do they work? In: D.F.Sweeney, editor. *Silicone hydrogels: The rebirth of continuous wear contact lenses*. Butterworth Heinemann; 2000;1-21.
- (12)** Nicolson PC, Vogt J. Soft contact lens polymers: an evolution. *Biomaterials* 2001;22:3273-83.
- (13)** Morgan PB. Soft lens care systems. In: Nathan Efron, editor. *Contact lens practice*. Butterworth Heinemann ed. 2002;133-49.
- (14)** Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions. 2nd ed.* 2003.
- (15)** Harvitt DM, Bonanno JA. Re-evaluation of the oxygen diffusion model for predicting minimum contact lens Dk/t values needed to avoid corneal anoxia. *Optom Vis Sci* 1999;76:712-9.
- (16)** Chou B. The Evolution of Silicone Hydrogel Lenses. <http://www.clspectrum.com/articleviewer.aspx?articleid=101744> 2008. Acesso a 1-10-2012

-
- (17) Lopez-Aleman A, Compan V, Refojo MF. Porous structure of Purevision versus Focus Night&Day and conventional hydrogel contact lenses. *J Biomed Mater Res* 2002;63:319-25.
- (18) TriComfort™ Technology. <https://www.mycibavision.com/products/airoptix/tricomfort-technology.shtml> . 2012. Acesso a 28-10-2012.
- (19) Jones L, Subbaraman LN, Rogers R, Dumbleton K. Surface treatment, wetting and modulus of silicone hydrogels. *Optician* 2006;232:28-34.
- (20) Tighe B. Trends and developments in silicone hydrogel materials. Editorial. www.siliconehydrogels.com/editorials/sep_06.asp . 2006. Acesso a 1-10-2012
- (21) Grobe G. Surface engineering aspects of silicone-hydrogel lenses. *Contact Lens Spectrum* 1999;14-7.
- (22) Steffen R, Schnider CM. A next generation silicone hydrogel lens for daily wear. Part 1 - Material properties. *Optician* 2004;23-5.
- (23) Nichols JJ, Berntsen DA. The assessment of automated measures of hydrogel contact lens refractive index. *Ophthalmic Physiol Opt* 2003;23:517-25.
- (24) Lowther GE. Lens dehydration: what are the problems and the management? *ICLC* 1983;10:7.
- (25) Andrasko G, Schoessler JP. The effect of humidity on dehydration of soft contact lens on the eye. *ICLC* 1980;7:210-3.
- (26) Brennan NA, Efron N, Bruce AS, Duldig DI, Russo NJ. Dehydration of hydrogel lenses: environmental influences during normal wear. *Am J Optom Physiol Opt* 1988;65:277-81.
- (27) Morgan PB, Efron N, Morgan SL, Little SA. Hydrogel contact lens dehydration in controlled environmental conditions. *Eye Contact Lens* 2004;30:99-102.
- (28) Cabrera JV, Velasco MJ. Recovery of the water content of hydrogel contact lenses after use. *Ophthalmic Physiol Opt* 2005;25:452-7.
- (29) Lopez-Aleman A, Refojo MF. Comparative study of the hydration of hydrophilic contact lenses by refractive index and gravimetry. *CLAO J* 2000;26:200-3.
- (30) Gonzalez-Meijome JM, Lopez-Aleman A, Lira M, et al. Equivalences between refractive index and equilibrium water content of conventional and silicone hydrogel soft contact lenses from automated and manual refractometry. *J Biomed Mater Res BAppl Biomater* 2006;80(1):184-91.
- (31) ICNIRP (International Commission on Non-ionizing Radiation Protection). Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelengths between 180 and 400 nm (incoherent optical radiation). *Health Phys* 2004;87:171-86.

-
- (32) McCarty CA, Taylor HR. A review of the epidemiologic evidence linking ultraviolet radiation and cataracts. *Dev Ophthalmol* 2002;35:21-31.
- (33) Lim R, Mitchell P, Cumming RG. Cataract associations with pinguecula and pterygium: the Blue Mountains Eye Study. *Am J Ophthalmol* 1998;126:717-9.
- (34) Ayala MN, Michael R, Soderberg PG. Influence of exposure time for UV radiation induced cataract. *Invest Ophthalmol Vis Sci* 2000;41:3539-43.
- (35) Pitts DG, Cullen AP, Hacker PD. Ocular effects of ultraviolet radiation from 295 to 365 nm. *Invest Ophthalmol Vis Sci* 1977;16:932-9.
- (36) Young RW. Solar radiation and age-related macular degeneration. *Surv. Ophthalmol* 1988;32:252-69.
- (37) Kennedy M, Kim KH, Harten B. Ultraviolet irradiation induces the production of multiple cytokines by human corneal cells. *Invest Ophthalmol Vis Sci* 1997;38:2483-91.
- (38) Cruickshanks KJ, Klein BE., Klein R. Ultraviolet light exposure and lens opacities: the Beaver Dam Eye Study. *Am J Public Health* 1992;82:1658-62.
- (39) American National Standard for Ophthalmics:ANSI Z80.20. Contact lenses: standard terminology tolerances, measurements and physiochemical properties. 2004.
- (40) Hamano H, Hori M, Hirayama K, Mitsunaga S. Fundamental Information of contact lens wear on the eye. *Journal of Japan Contact Lens Society* 1976;18:1-18.
- (41) Fatt I. New physiological paradigms to assess the effect of lens oxygen transmissibility on corneal health. *CLAO J* 1996;22:25-9.
- (42) Holden BA, Mertz GW. Critical oxygen levels to avoid corneal edema for daily and extended wear contact lenses. *Invest Ophthalmol Vis Sci* 1984;25:1161-7.
- (43) Compan V, Andrio A, Lopez-Alemany A, et al. Oxygen permeability of hydrogel contact lenses with organosilicon moieties. *Biomaterials* 2002;23:2767-72.
- (44) Purslow C, Wolffsohn JS, Santodomingo-Rubido J. The effect of contact lens wear on dynamic ocular surface temperature. *Cont Lens Anterior Eye* 2005;28(1):29-36.
- (45) Gonzalez-Meijome JM, Lira M, Lopez-Alemany A, et al. Refractive index and equilibrium water content of conventional and silicone hydrogel contact lenses. *Ophthalmic Physiol Opt* 2006;26:57-64.
- (46) *Manual refratómetro CLR12-70*. Index Instruments, Cambridge UK ed. 2012.
- (47) *User's System Guide, Spectrophotometer UV-2401 PC*. Shimadzu Corporation, 1997.
- (48) www.protecaoespiratoria.com/2011/07/analise-de-nevoa-de-oleo-por.html. 2011. Acesso a 1-10-2012.
-

-
- (49) ATR protocol (Jasco FTIR-4100).
http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/ATR%20protocol_students_Web%20version.pdf . 2012. Acesso a 1-10-2012.
- (50) Lopez-Aleman A. Superfície Ocular y Biomateriales: Lentes de Contacto. Ulleye ed. 2010;349-51.
- (51) Laureano RMS . *Testes de Hipóteses com o SPSS*. Silabo, 2011.
- (52) Rosário Cação. Testes estatísticos- Testes paramétricos e não paramétricos.
<http://www.slideshare.net/rosariocacao/testes-parametricos-e-nao-parametricos-3396639> . 2010. Acesso a 1-10-2012.
- (53) Hall A, Neves C, Pereira A. *Grande Maratona de Estatística no SPSS*. Escolar Editora, 2011.
- (54) Efron N. *Contact Lenses A-Z*. Elsevier Science Ltd, 2002.
- (55) Tranoudis I, Efron N. Water properties of soft contact lens materials. *Cont Lens Anterior Eye* 2004;27:193-208.
- (56) Tranoudis I, Efron N. Parameter stability of soft contact lenses made from different materials. *Contact Lens & Anterior Eye* 2004;27:115-31.
- (57) Morgan PB., Efron N. Hydrogel contact lens ageing. *CLAO J* 2000;26:85-90.
- (58) Lira M, Santos L., Azeredo J., Yebra-Pimentel E., Real Oliveira M.E.C.D. The effect of lens wear on refractive index of conventional hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses: A comparative study. *Contact Lens & Anterior Eye* 2008;31:89-94.
- (59) Kohler JE, Flanagan GW. Clinical dehydration of extended wear lenses. *Int Cont Lens Clin* 1985;152-61.
- (60) Jones L, May C, Nazar L, Simpson T. In vitro evaluation of the dehydration characteristics of silicone hydrogel and conventional hydrogel contact lens materials. *Cont Lens Anterior Eye* 2002;25:147-56.
- (61) Hall B, Jones S, Young G, Coleman S. The on-eye dehydration of proclear compatibles lenses. *CLAO J* 1999;25:233-7.
- (62) McConville P, Pope JM. Diffusion limited evaporation rates in hydrogel contact lenses. *CLAO J* 2001;27:186-91.
- (63) Efron N, Young G. Dehydration of hydrogel contact lenses in vitro and in vivo. *Ophthalmic Physiol Opt* 1988;8:253-6.
- (64) Benz P, Ors J. New materials demand more accurate measurements of performance. *Contact Lens Spectrum* 1997;12(7):40-6.

-
- (65) Tranoudis I, Efron N. In-eye performance of soft contact lenses made from different materials. *Cont Lens Anterior Eye* 2004;27:133-148.
- (66) Harris MG, Dang M, Garrod S, Wong W. Ultraviolet transmittance of contact lenses. *Optom Vis Sci* 1994;71:1-5.
- (67) Harris MG, Chin RS, Lee DS, Tam MH, Dobkin CE. Ultraviolet transmittance of the Vistakon disposable contact lenses. *Cont Lens Anterior Eye* 2000;23:10-15.
- (68) Moore L, Ferreira JT. Ultraviolet (UV) transmittance characteristics of daily disposable and silicone hydrogel contact lenses. *Cont Lens Anterior Eye* 2006;29:115-122.
- (69) Lira M., Castanheira E.M.D., Santos L., Azeredo J., Yebra-Pimentel E., Oliveira M.E.C.D. Changes in UV-Visible Transmittance of Silicone-Hydrogel Contact Lenses Induced by Wear. *Optometry and Vision Science* 2009;86:332-9.
- (70) Gómez Castaño JA, Fantoni A, Romano RM. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO₂ dimer and CO₂-N₂ complex. *Journal of Molecular Structure* 2008;881:68-75.
- (71) Pielichowski K, Flejtuch K. Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005;73:131-8.
- (72) Pouchert JC. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 2nd ed. 1989.